日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 2月26日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-049975

[ST. 10/C]:

[J P 2 0 0 3 - 0 4 9 9 7 5]

出 願 人
Applicant(s):

株式会社リコー



2004年 1月 7日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】

特許願

【整理番号】

0209660

【提出日】

平成15年 2月26日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G03G 5/06

G03G 5/05

【発明の名称】

電子写真感光体、及び画像形成方法、画像形成装置、画

像形成装置用プロセスカートリッジ

【請求項の数】

10

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

島田 知幸

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

池上 孝彰

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】

鈴木 康夫

【特許出願人】

【識別番号】

000006747

【氏名又は名称】

株式会社リコー

【代表者】

桜井 正光

【代理人】

Q

【識別番号】

100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】

池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

009036

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真感光体、及び画像形成方法、画像形成装置、画像形成装置用プロセスカートリッジ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層が設けられ、該感光層が少なくとも 1つの置換もしくは無置換のアルキルアミノ基を有する化合物と、電荷輸送物質 とを含有し、該アルキルアミノ基を有する化合物の酸化電位(Eox1)と、電荷輸送物質の酸化電位(Eox2)との間に下記(I)式の関係が成り立つこと を特徴とする電子写真感光体。

【数1】

$$E \circ x \cdot 1 - E \circ x \cdot 2 \ge -0.2$$
 (I)

【請求項2】 該電荷輸送物質が下記一般式(1)で表されるスチルベン化合物であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【化1】

$$Ar^{1}$$

$$R^{5}$$

$$C = C - (CH = CH)n - A$$

$$R^{1}$$

$$(1)$$

〔(1)式中、nは0または1の整数、 R^1 は水素原子、rルキル基または置換もしくは無置換のフェニル基を表し、A r^1 は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^5 は炭素数 $1\sim 4$ rルキル基、あるいは置換もしくは無置換の芳香環基を表す。また、Aは下記一般式(4)、下記一般式(5)、9-rントリル基または置換もしくは無置換のカルバゾリル基を表す。また、nが0の時、AとR1 は共同で環を形成しても良い。

【化2】

$$-(R^2)_{\mathsf{m}} \tag{4}$$

【化3】

$$- (R^2)_{m}$$
(5)

上記一般式(4)又は一般式(5)中、 R^2 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子または下記一般式(6)を表し、mは $1\sim3$ の整数を表し、2以上の時 R^2 は同一でも異なっても良い。

【化4】

$$--N \stackrel{R^3}{\stackrel{}{\stackrel{}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}}{\stackrel{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\stackrel{}}{\underset{}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}}{\underset{}{\underset{}$$

(6) 式中、 R^3 および R^4 は置換もしくは無置換の芳香環基を示し、 R^3 および R^4 は同じでも異なっていてもよく、環を形成しても良い。〕

【請求項3】 該電荷輸送物質が下記一般式(2)で表されるヒドラゾン化合物であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【化5】

$$(R^2)n$$
 CH=N-N-R³ (2)

〔(2)式中、 R^1 はアルキル基、ベンジル基、フェニル基またはナフチル基を表し、 R^2 は水素原子、炭素数 $1\sim3$ のアルキル基、炭素数 $1\sim3$ のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアラルキルアミノ基、または置換もしくは無置換のジアリールアミノ基を表し、nは $1\sim4$ の整数を表し、nが2以上のときは R^2 は同じでも異なっていても良い。 R^3 は水素原子またはメトキシ基を表す。〕

【請求項4】 該電荷輸送物質が下記一般式(3)で表される高分子型電荷輸送物質であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【化6】

$$\begin{bmatrix}
O-Ar_2, Ar_3-O-C \\
CH \\
Ar_1 \\
R_7
\end{bmatrix}$$
(3)

〔(3)式中、R7、R8は置換もしくは無置換の芳香環基、Ar1、Ar2、Ar3は同一あるいは異なる芳香環基を表す。k、jは組成を表し、0.1 \leq k \leq 1、0 \leq j \leq 0.9、nは繰り返し単位数を表し5~5000の整数である。 Xは脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、または下記一般式(7)で表される2価基を表す。

【化7】

(7) 式中、R₁₀₁、R₁₀₂は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、芳香環基またはハロゲン原子を表す。 1、mは0~4の整数、Yは単結合、炭素原子数1~12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-CO-O-Z-O-CO-(式中Zは脂肪族の2価基を表す。)または、下記一般式(8)を表す。ここで、R₁01とR₁₀₂は、それぞれ同一でも異なってもよい。

【化8】

$$\frac{-\left(CH_{2}\right)_{a}\left(\begin{array}{c}R_{103}\\ Si-O\\ R_{104}\end{array}\right)}{\left(\begin{array}{c}R_{103}\\ Si-CH_{2}\end{array}\right)_{b}\left(\begin{array}{c}R_{103}\\ CH_{2}\end{array}\right)} = (8)$$

(8) 式中、aは $1\sim20$ の整数、bは $1\sim2000$ の整数、 R_{103} 、 R_{103} 0 4 は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表す。ここで、 R_{103}

とR104は、それぞれ同一でも異なってもよい。〕

【請求項5】 該感光層の最表面層に、フィラーを含有する保護層が設けられていることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載の電子写真感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を繰り返し行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項7】 請求項1~5のいずれかに記載の電子写真感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を繰り返し行い、かつ画像露光の際にはLDあるいはLED等によって感光体上に静電潜像の書き込みを行うことを特徴とするデジタル方式の画像形成方法。

【請求項8】 少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および請求項1~5のいずれかに記載の電子写真感光体を具備してなることを特徴とする画像形成装置。

【請求項9】 少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および請求項1~5のいずれかに記載の電子写真感光体を具備し、画像露光手段にLDあるいはLED等を使用することによって前記電子写真感光体上に静電潜像の書き込みが行われることを特徴とするデジタル方式の画像形成装置。

【請求項10】 少なくとも請求項1~5のいずれかに記載の電子写真感光体を具備してなることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真感光体、及び該電子写真感光体を使用した電子写真方法、 電子写真装置、電子写真用プロセスカートリッジに関する。

[0002]

【従来の技術】

近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展には目覚ましいものがある。特に、情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行うレーザー プリンターやデジタル複写機は、そのプリント品質、信頼性において向上が著し い。さらに、それらは高速化技術との融合によりフルカラー印刷が可能なレーザープリンターあるいはデジタル複写機へと応用されてきている。そのような背景から、感光体に要求される機能として、高画質化と高耐久化を両立させることが特に重要な課題となっている。

[0003]

これらの電子写真方式のレーザープリンターやデジタル複写機等に使用される 感光体としては、有機系の感光材料(OPC)を用いたものが、コスト、生産性 及び無公害性等の理由から一般に広く応用されている。そして、OPC感光体の 層構成は単層型と機能分離型積層構造に大別される。例えば、最初の実用化OP CであるPVK-TNF電荷移動錯体型感光体は前者の単層型であった。一方、 1968年、林とRegensburgerにより各々独立してPVK/a-S e 積層感光体が発明され、後には1977年Melzらにより、また1978年 Schlosserにより有機顔料分散層と有機低分子分散ポリマー層という 感光層全てが有機材料からなる積層感光体が発表された。これらは光を吸収して 電荷を発生する電荷発生層(CGL)と、CGLで生成した電荷を注入、輸送し 、表面電荷を中和する電荷輸送層(CTL)からなるという概念から、機能分離 型積層感光体とも呼ばれる。この機能分離型積層感光体の開発によって、単層感 光体に比べ感度、耐久性が飛躍的に向上した。また電荷発生物質(CGM)、電 荷輸送物質(CTM)といわれる、それぞれ異なる機能を有する材料を個別に分 子設計できるため、それら材料の選択幅が大きく増加した。これらの理由により 機能分離型積層感光体は現在のOPC感光体における主流の層構成となっている

[0004]

機能分離型の感光体における静電潜像形成のメカニズムは、感光体を帯電した 後光照射すると、光は電荷輸送層を通過し、電荷発生層中の電荷発生物質により 吸収され電荷を生成する。それによって発生した電荷が電荷発生層及び電荷輸送 層の界面で電荷輸送層に注入され、さらに電界によって電荷輸送層中を移動し、 感光体の表面電荷を中和することにより静電潜像を形成するというものである。

[0005]

しかし、有機系の感光体は、繰り返し使用による膜削れが大きく、感光層の膜削れが進むと、感光体の帯電電位の低下や光感度の劣化、感光体表面のキズなどによる地汚れ、画像濃度低下あるいは画質劣化が促進される傾向が強くなる。したがって、従来から有機感光体の耐摩耗性が大きな課題として挙げられていた。さらに、近年では電子写真装置の高速化あるいは装置の小型化に伴う感光体の小径化によって、感光体の高耐久化がより一層重要な課題となっている。

[0006]

感光体の耐摩耗性向上を実現する方法としては、感光層に潤滑性を付与したり 、硬化させたり、フィラーを含有させる方法、もしくは低分子電荷輸送物質(C TM)分子分散ポリマー層のかわりに高分子型電荷輸送物質を用いる方法が広く 知られている。しかしながら、これらの方法により感光層の削れを抑えると、新 たな問題がおこる。すなわち、繰り返し使用や周辺環境により生じるオゾンやN Ox、その他の酸化性物質が、感光層表面に吸着し、繰り返し使用や使用環境に よっては、最表面の低抵抗化を招き、画像流れ(画像ボケ)等の問題を引き起こ すことが知られている。従来はこのボケ発生物質が感光層と共に削りとられるこ とにより、問題はある程度回避されてきた。しかしながら上述の通り、最近の更 なる高解像、高耐久化要求に応えるには、新たな手法を付与しなければならなく なってきている。それらの影響を軽減させる1つの方法として感光体にヒーター を搭載し、ボケ物質を蒸発させる方法があるが、この方法は装置の小型化や消費 電力の低減に対して大きな障害となっている。また、酸化防止剤等の添加剤も有 効な手段ではあるが、単なる添加剤は光導電性を有しないものであるから、感光 層への多量添加は、低感度化、残留電位上昇等の電子写真特性の問題をまねいて しまう。

[0007]

以上のように、高耐摩耗性を付与、もしくは感光体周りのプロセス設計によって削れが少なくなった電子写真感光体は、副作用として画像ボケの発生、解像度の低下等、画質への影響が避けられず、高耐久化と高画質化を両立させることは困難とされてきた。これは、画像ボケの発生を抑制するには抵抗が高い方が、残留電位上昇を抑制するには抵抗が低い方が適していることから、双方でトレード

オフの関係になっていることが問題の解決を困難にしている。

[00008]

これに関し、例えば特開 2 0 0 0 - 2 3 1 2 0 4 号公報(特許文献 1)、もしくは特願 2 0 0 2 - 3 1 3 1 1 1 号に開示されているように、感光層に少なくとも 1 つのジアルキルアミノ基を有する化合物を含有させることで、前記、酸化性ガス等のボケ発生物質による画像流れ(画像ボケ)等の問題を解決できることが見いだされている。この化合物が繰り返し使用による画像品質維持に有効である理由については、現時点では明らかになっていないが、化学構造内に含まれるアルキルアミノ基は塩基性の強い基なので、画像ボケの原因物質と考えられている酸化性ガスに対しての中和効果が推測される。しかしながら、この化合物は繰り返し使用後の画像品質に対して有効なものであるが、電荷輸送能が低いため高感度、高速化要求には対応が難しい。したがって、添加量においても限界がある。このため、電荷輸送物質と併用することにより高感度、並びに繰り返し安定性等を増す手法が記載されている。

[0009]

一方、特開昭60-196768号公報(特許文献2)、特許第2884353号公報(特許文献3)等に開示されているジアルキルアミノ基を有するスチルベン化合物も耐酸化性ガスによる画像ボケに対して効果があることが[伊丹ら、コニカテクニカルレポート、13巻、37頁、2000年]に記載されている。しかしながら、このスチルベン化合物は電荷輸送サイトであるトリアリールアミン構造の共鳴部位に強いメゾメリー効果(+M効果)の置換基であるジアルキルアミノ基を有しているため、イオン化ポテンシャル値は異常に小さくなる。それ故、電荷輸送物質として単独使用した感光層の帯電保持能は、初期から、もしくは繰り返し使用により著しく悪くなるため、実用化は非常に難しいという致命的な欠点を有している。更に、該スチルベン化合物を他の電荷輸送物質と混合併用すれば、該スチルベン化合物のイオン化ポテンシャル値はそれらよりもかなり小さいため、該スチルベン化合物が移動電荷のホールトラップサイトとなり、電子写真感度が著しく低く、かつ残留電位が大きな電子写真感光体となってしまう欠点を有していた。

[0010]

【特許文献1】

特開2000-231204号公報

【特許文献2】

特開昭60-196768号公報

【特許文献3】

特許第2884353号公報

[0011]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、長期間の繰り返し使用に対しても高耐久性を有し、かつ画像 濃度低下、あるいは画像ボケの発生による画像劣化を抑制し、高画質画像が安定 に得られる電子写真感光体を提供することにある。また、それらの感光体を用いることにより、感光体の交換が不要で、かつ高速印刷あるいは感光体の小径化に 伴う装置の小型化を実現し、さらに繰り返し使用においても高画質画像が安定に 得られる電子写真方法、電子写真装置、ならびに電子写真用プロセスカートリッジを提供することにある。

[0012]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、画像ボケに対して効果のある少なくとも1つのアルキルアミノ 基を有する化合物と電荷輸送物質との組み合わせに関する上記従来技術における 課題解決のため鋭意検討をかさね本発明を完成するに至った。

本発明によれば、以下に示す電子写真感光体、電子写真方法、電子写真装置、 電子写真装置用プロセスカートリッジが提供される。

[1] 導電性支持体上に感光層が設けられ、該感光層が少なくとも1つの置換もしくは無置換のアルキルアミノ基を有する化合物と、電荷輸送物質とを含有し、該アルキルアミノ基を有する化合物の酸化電位(Eox1)と、電荷輸送物質の酸化電位(Eox2)との間に下記(I)式の関係が成り立つことを特徴とする電子写真感光体。

【数2】

E o x 1 – E o x
$$2 \ge -0$$
. 2 (I)

[2] 該電荷輸送物質が下記一般式(1)で表されるスチルベン化合物であることを特徴とする前記[1]に記載の電子写真感光体。

【化9】

$$Ar^{1}$$

$$R^{5}$$

$$C = C - (CH = CH)n - A$$

$$R^{1}$$

$$(1)$$

【化10】

$$-(R^2)m$$

【化11】

$$- (R^2)_{m}$$
(5)

上記一般式 (4) 又は一般式 (5) 中、R 2 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子または下記一般式 (6) を表し、mは $1 \sim 3$ の整数を表し、2 以上の時 R 2 は同一でも異なっても良い。

【化12】

$$--N \stackrel{R^3}{\underset{R^4}{\overline{\qquad}}}$$
 (6)

- (6) 式中、 R^3 および R^4 は置換もしくは無置換の芳香環基を示し、 R^3 および R^4 は同じでも異なっていてもよく、環を形成しても良い。〕
- [3]該電荷輸送物質が下記一般式(2)で表されるヒドラゾン化合物であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【化13】

$$(R^2)n$$

$$CH=N-N$$

$$R^1$$
(2)

- 〔(2)式中、 R^1 はアルキル基、ベンジル基、フェニル基またはナフチル基を表し、 R^2 は水素原子、炭素数 $1\sim3$ のアルキル基、炭素数 $1\sim3$ のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアラルキルアミノ基、または置換もしくは無置換のジアリールアミノ基を表し、nは $1\sim4$ の整数を表し、nが2以上のときは R^2 は同じでも異なっていても良い。 R^3 は水素原子またはメトキシ基を表す。〕
- 〔4〕該電荷輸送物質が下記一般式(3)で表される高分子型電荷輸送物質であることを特徴とする前記〔1〕に記載の電子写真感光体。

【化14】

〔(3)式中、R7、R8は置換もしくは無置換の芳香環基、Ar1、Ar2、Ar3は同一あるいは異なる芳香環基を表す。k、jは組成を表し、0. $1 \le k$ ≤ 1 、 $0 \le j \le 0$. 9、nは繰り返し単位数を表し5~5000の整数である。

Xは脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、または下記一般式(7)で表される2価基を表す。

【化15】

(7) 式中、R₁₀₁、R₁₀₂は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、芳香環基またはハロゲン原子を表す。1、mは0~4の整数、Yは単結合、炭素原子数1~12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、-O-、-S-、-SO-、 $-SO_2-$ 、-CO-、-CO-0-Z-0-CO-(式中 Zは脂肪族の2価基を表す。)または、下記一般式(8)を表す。ここで、R₁01とR₁₀₂は、それぞれ同一でも異なってもよい。

【化16】

$$\frac{\left(CH_{2}\right)_{a} \left(\begin{array}{c} R_{103} \\ Si - O \\ R_{104} \end{array}\right)_{b} R_{104}^{R_{103}} \left(-CH_{2}\right)_{a}}{Si - \left(-CH_{2}\right)_{a}} \tag{8}$$

- (8)式中、aは $1\sim20$ の整数、bは $1\sim2000$ の整数、 R_{103} 、 R_{103} 0 4 は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表す。ここで、 R_{103} 0 E_{104} は、それぞれ同一でも異なってもよい。〕
- [5] 該感光層の最表面層に、フィラーを含有する保護層が設けられていることを特徴とする前記[1]~[4]のいずれかに記載の電子写真感光体。
- [6]前記[1]~[5]のいずれかに記載の電子写真感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を繰り返し行うことを特徴とする画像形成方法。
- [7]前記[1]~[5]のいずれかに記載の電子写真感光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写を繰り返し行い、かつ画像露光の際にはLDあるいはLED等によって感光体上に静電潜像の書き込みを行うことを特徴とするデジタル方式の画像形成方法。
- 〔8〕少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および前記〔1

- 〕~〔5〕のいずれかに記載の電子写真感光体を具備してなることを特徴とする 画像形成装置。
- [9]少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段および前記[1]~[5]のいずれかに記載のいずれかに記載の電子写真感光体を具備し、画像露光手段にLDあるいはLED等を使用することによって前記電子写真感光体上に静電潜像の書き込みが行われることを特徴とするデジタル方式の画像形成装置。
- 〔10〕少なくとも前記〔1〕~〔5〕のいずれかに記載の電子写真感光体を具備してなることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

$[0\ 0\ 1\ 3]$

【発明の実施の形態】

以下、本発明の電子写真感光体、及びそれを用いた電子写真方法、電子写真装 置、ならびに電子写真用プロセスカートリッジの詳細を説明する。

本発明の電子写真感光体においては、導電性支持体上に感光層が設けられ、該感光層が少なくとも1つの置換もしくは無置換のアルキルアミノ基を有する化合物と、電荷輸送物質とを有効成分として含有し、該アルキルアミノ基を有する化合物の酸化電位(Eox1)と、電荷輸送物質の酸化電位(Eox2)との間に下記(I)式の関係が成り立つ。

【数3】

$$E \circ x \cdot 1 - E \circ x \cdot 2 \ge -0.2$$
 (I)

[0014]

かかる本発明の電子写真感光体は、アルキルアミノ基を有する化合物が電荷輸送物質に対してあるレベル以上のイオン化ポテンシャル値を有する場合、アルキルアミノ基を有する化合物を電荷輸送物質と混合した場合でも高感度と、高耐久性、高画質化の両立を可能とし、該化合物を用いれば、繰り返し使用に対しても高画質画像を安定に得られる電子写真感光体となることを、本発明者等が見出したことにより得られたものである。即ち、先にも述べたように、アルキルアミノ基は強いメゾメリー効果(+M効果)の置換基であるため、該置換基が化合物の共鳴部位に置換された場合、全体のイオン化ポテンシャル値は異常に小さくなる

。例えば、輸送能向上のため混合される電荷輸送物質に比べて、アルキルアミノ基を有する化合物のイオン化ポテンシャル値がかなり小さい場合、移動電荷のホールトラップサイトとなり、電子写真感度が著しく低く、かつ残留電位が大きな電子写真感光体となってしまう。これに対し、電荷輸送物質に対してあるレベル以上のイオン化ポテンシャル値であるアルキルアミノ基を有する化合物を用いれば、電荷輸送物質と混合した場合でも高感度と、高耐久性、高画質化の両立を可能とし、繰り返し使用に対しても高画質画像を安定に得られる電子写真感光体を得ることができる。

[0015]

本発明において、感光層中に含有させるアルキルアミノ基を有する化合物の一般式としては以下のものが挙げられる。

【化17】

$$Ar \xrightarrow{R^1} \begin{pmatrix} R^1 \\ R^2 \end{pmatrix}_n \tag{9}$$

〔(9)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。nは $1\sim 4$ の整数を表す。Arは置換もしくは無置換の芳香環基を表す。〕

[0016]

【化18】

$$\begin{pmatrix}
R^{1} \\
N \\
R^{2}
\end{pmatrix} Ar^{1} - N - Ar^{2} + N \\
Ar^{3} \\
R^{2}
\end{pmatrix}_{m}$$
(10)

[(10)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ の

アルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。l、m、nは $0\sim3$ の整数を表す。ただしl、m、nが同時に0となることはない。Ar 1 、Ar 2 、Ar 3 は置換若しくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、Ar 1 とAr 2 、Ar 2 とAr 3 、もしくはAr 3 とAr 1 はそれぞれ共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。]

 $[0\ 0\ 1\ 7]$

【化19】

[0018]

【化20】

$$\begin{pmatrix}
R^{1} \\
R^{2} - N \xrightarrow{l} Ar^{1} \\
R^{2} - N \xrightarrow{l} Ar^{2}
\end{pmatrix} N - Ar^{3} - Ar^{4} - N \begin{pmatrix}
R^{1} \\
l \\
N - R^{2}
\end{pmatrix}_{n}$$

$$\begin{pmatrix}
R^{2} - N \xrightarrow{l} Ar^{2}
\end{pmatrix}_{n}$$

$$\begin{pmatrix}
R^{2} - N \xrightarrow{l} Ar^{2}
\end{pmatrix}_{n}$$
(12)

[(12)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim$ 4の

[0019]

化21

[0020]

【化22】

$$Ar^{3} = \begin{pmatrix} R^{1} \\ N - R^{2} \end{pmatrix}_{1}$$

$$Ar^{2} + \begin{pmatrix} N - R^{2} \\ R^{1} \end{pmatrix}_{m}$$

$$n$$
(14)

〔(14)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ の

アルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。1、mは $0\sim3$ の整数を表す。ただし1、mが同時に0となることはない。Ar 1 、Ar 2 及VAr 3 は置換もしくは無置換の芳香環基を表し、それぞれ同一でも異なっていてもよい。また、Ar 1 とAr 2 、Ar 1 とAr 3 はそれぞれ共同で環を形成してもよい。nは $1\sim4$ の整数を表す。]

[0021]

【化23】

$$\begin{pmatrix}
R^{1} \\
N \\
M
\end{pmatrix} Ar^{1} - \begin{pmatrix}
R^{3} \\
C \\
R^{4}
\end{pmatrix} Ar^{2} - \begin{pmatrix}
R^{1} \\
N \\
R^{2}
\end{pmatrix}$$
(15)

〔(15)式中、 R^1 、 R^2 は芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環を形成してもよい。m、nは $0\sim 3$ の整数を表す。ただしmとnが同時に0となることはない。 R^3 、 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 1$ 1のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香環基を表し、それぞれ同一でも異なっていてもよい。また、A r^1 、A r^2 t^2 t^2

[0022]

【化24】

$$\begin{pmatrix}
R^{1} \\
N \\
R^{2}
\end{pmatrix}_{m} Ar^{4} - \begin{matrix}
R^{3} \\
C \\
Ar^{5}
\end{matrix}_{n} Ar^{5}$$

$$\begin{pmatrix}
R^{1} \\
N \\
R^{2}
\end{pmatrix}_{n}$$
(16)

〔(16)式中、 R^1 、 R^2 は芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環を形成してもよい。m、nは $0\sim 3$ の整数を表す。ただ

しmとnが同時に0となることはない。R 3 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim1$ 1のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香環基を表す。また、A 1 、A 2 、A 3 、A 4 およびA 5 は置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、A 1 、A 2 、もしくはA 1 、A 3 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。〕

[0023]

【化25】

$$\begin{pmatrix}
R^{1} & Ar^{2} \\
 & Ar^{3} & R^{1} \\
 & R^{2} & Ar^{4} - C - Ar^{5} - Ar^{5} \\
 & & Ar^{3} & R^{2}
\end{pmatrix}$$

$$Ar^{1} & Ar^{2} \qquad (17)$$

$$Ar^{1} & Ar^{2} \qquad (17)$$

〔(17)式中、 R^1 、 R^2 は芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環を形成してもよい。m、nは $0\sim 3$ の整数を表す。ただしmとnが同時に0となることはない。また、A r^1 、A r^2 、A r^3 、A r^4 およびA r^5 は置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていてもよい。A r^1 、A r^2 もしくはA r^1 、A r^3 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。〕

[0024]

【化26】

$$\begin{pmatrix}
R^{1} & Ar^{2} \\
Ar^{3} & R^{1} \\
R^{2} & M & Ar^{4} - C - Ar^{5} - R^{1} \\
M & Ar^{3} & R^{2}
\end{pmatrix}$$

$$Ar^{1} & Ar^{2}$$

$$Ar^{1} & Ar^{2}$$
(18)

[(18) 式中、 R^1 、 R^2 は芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のア

ルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環を形成してもよい。nは $1\sim3$ の整数を表す。また、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、および Ar^4 は置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていてもよい。 Ar^1 、 Ar^2 もしくは Ar^1 、 Ar^3 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。]

[0025]

【化27】

$$R^{3} \xrightarrow{Ar^{1}} Ar^{1} \xrightarrow{N-R^{2}}_{1}$$

$$R^{4} \xrightarrow{Ar^{2}} Ar^{2} \xrightarrow{N-R^{2}}_{1}$$

$$R^{1} \xrightarrow{N-R^{2}}_{1}$$

$$R^{1} \xrightarrow{N-R^{2}}_{1}$$

$$R^{1} \xrightarrow{N-R^{2}}_{1}$$

$$R^{1} \xrightarrow{N-R^{2}}_{1}$$

$$R^{2} \xrightarrow{N-R^{2}}_{1}$$

$$R^{3} \xrightarrow{N-R^{2}}_{1}$$

$$R^{4} \xrightarrow{N-R^{2}}_{1}$$

〔(19)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。1は $1\sim 3$ の整数を表す。A r^1 、A r^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていてもよい。 R^3 、 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基、あるいは下記一般式(20)を表し、同一でも異なっていても良い。 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、もしくはA r^1 とA r^2 は共同で環を形成してもよい。

[0026]

【化28】

$$\begin{pmatrix}
R_1 \\
R_2 - N \\
m
\end{pmatrix} R^5$$

$$C = CH -$$

$$\begin{pmatrix}
R_2 - N \\
R_1
\end{pmatrix}_n R^{6'}$$
(20)

(20)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合

し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。m、nは $0 \sim 3$ の整数を表す。R 5 、R 6 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていてもよい。〕

[0027]

【化29】

$$R^{3} Ar^{1} - \begin{pmatrix} R^{1} \\ N - R^{2} \end{pmatrix}_{n}$$

$$CH - CH$$

$$R^{4} Ar^{2} - \begin{pmatrix} N - R^{2} \\ R^{1} \end{pmatrix}_{n}$$
(21)

〔(21)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。1は $1\sim 3$ の整数を表す。A r^1 、A r^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていてもよい。 R^3 、 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基、あるいは下記(22)式を表し、同一でも異なっていても良い。ただし、 R^3 、 R^4 は同時に水素原子となることはない。 R^3 と R^4 、もしくはA r^1 とA r^2 は共同で環を形成してもよい。

【化30】

$$\begin{pmatrix}
R^{1} \\
R^{2} - N \\
\end{pmatrix}_{m}^{R^{5}} CH - CH_{2} - \begin{pmatrix}
R^{2} - N \\
R^{1} \\
\end{pmatrix}_{n}^{R^{6}} (22)$$

(22)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。m、nは $0\sim 3$ の整数を表す。 R^3 、 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または

置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていてもよい。 R 5 と R 6 は共同で環を形成してもよい。]

[0028]

[1k31]

$$\begin{pmatrix}
R^{1} \\
N \\
R^{2}
\end{pmatrix} \xrightarrow{Ar^{1}} Ar^{1} \xrightarrow{R^{6}} Ar^{2} + N \xrightarrow{R^{3}} R^{4} \xrightarrow{R^{4}} M \qquad (23)$$

〔(23)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。 R^3 、 R^4 は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていても良い。 R^5 、 R^6 、及び R^7 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていてもよい。 R^3 、 R^4 、もしくは Ar^2 、 R^4 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。また Ar^1 と R^5 は共同で環を形成してもよい。1は $1\sim 3$ の、mは $0\sim 3$ の、n は0または1の整数を表す。〕

[0029]

【化32】

$$\begin{pmatrix}
R^{1} \\
N \\
R^{2}
\end{pmatrix} \xrightarrow{Ar^{1}} \xrightarrow{R^{6}} \xrightarrow{R^{6}} \xrightarrow{CH-CH-(CH_{2}-CH)_{n}} Ar^{2} \xrightarrow{R^{3}} \xrightarrow{R^{4}} \xrightarrow{m} (24)$$

[(24)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 R^3 、 R^4 は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていても良い。 R^5 、 R^6 、及び R^7 は水素原子、置換もしくは

無置換の炭素数 $1\sim4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていてもよい。 R^3 、 R^4 、もしくは Ar^2 、 R^4 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。また Ar^1 と R^5 は共同で環を形成してもよい。1は $1\sim3$ の、mは $0\sim3$ の、nは0または1の整数を表す。1

[0030]

【化33】

$$\begin{pmatrix}
R^{1} \\
N \\
- Ar^{1}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
R^{3} \\
C = CH - (CH = CH) \\
- Ar^{2} - (CH) \\
-$$

〔(25)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。1、mは $0\sim 3$ の整数を表す。ただし1とmが同時に0となることはない。 R^3 は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 $A r^1$ と R^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 $A r^1$ と R^3 、もしくは $A r^2$ 同士は、共同で環を形成してもよい。nは0または1の整数を表す。1

[0031]

【化34】

$$\begin{pmatrix}
R^{1} \\
N \\
- 1
\end{pmatrix}
Ar^{1} Ar^{1} Ar^{1} Ar^{1} Ar^{2} Ar^{2}$$

〔(26)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。1、mは $0\sim 3$ の整数を表す。ただし1とmが同時に0となることはない。 R^3 は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 R^4 は水素

原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 A r 1 、 A r 2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 A r 1 と R 4 、 A r 2 と R 3 、もしくは A r 2 同士は、共同で環を形成してもよい。 n は 0 または 1 の整数を表す。]

[0032]

【化35】

$$Ar^{2} - (CH_{2}-CH_{2})CH_{2}-CH$$

$$R^{2} - (CH_{2}-CH_{2})CH$$

$$R^{2} - (CH_{2}-CH_{2}-CH_{2})CH$$

$$R^{2} - (CH_{2}-CH_{2}-CH_{2})CH$$

$$R^{2} - (CH_{2}-CH_{2}-CH_{2}-CH_{2})CH$$

$$R^{2} - (CH_{2}-CH_{$$

〔(27)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。k、l、mは $0\sim 3$ の整数を表す。ただしk、l、mが同時に0となることはない。 R^3 は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 R^1 、 R^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 R^1 0、 R^2 1、 R^2 2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 R^1 2 は無置換の芳香環基を表す。 R^1 3、 R^2 3、もしくは R^2 9 同士は、共同で環を形成してもよい。 R^1 4 に R^2 5 に R^2 5 に R^3 6 に R^3 6 に R^3 6 に R^3 7 に R^3 8 に R^3 9 に R^3 9

[0033]

【化36】

$$Ar^{2} - (CH_{2}-CH_{2})CH_{2}-CH \qquad R^{2} \downarrow_{k}$$

$$R^{2} \downarrow_{n} Ar^{2} - (CH_{2}-CH_{2})CH_{2}-CH \qquad R^{2} \downarrow_{k}$$

$$R^{2} \downarrow_{n} Ar^{2} - (CH_{2}-CH_{2})CH_{2}-CH \qquad R^{2} \downarrow_{k}$$

$$R^{2} \downarrow_{n} Ar^{2} - (CH_{2}-CH_{2})CH_{2}-CH \qquad R^{2} \downarrow_{m}$$

$$R^{2} \downarrow_{n} R^{2} \downarrow_{m}$$

$$R^{2} \downarrow_{m} R^{2} \downarrow_{m}$$

$$R^{2} \downarrow_{m} R^{2} \downarrow_{m}$$

$$R^{2} \downarrow_{m} R^{2} \downarrow_{m}$$

 $\{(28)$ 式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。k、l、mは $0\sim 3$ の整数を表す。ただしk、l、mが同時に0となることはない。 R^3 は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 R^1 、 R^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 R^1 0、 R^2 1 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 R^1 1 は R^2 2 は R^2 3 、 R^2 4 もしくは R^2 5 に R^3 5 に R^2 5 に R^3 6 に R^3 6 に R^3 7 に R^3 8 に R^3 8

[0034]

【化37】

$$\begin{pmatrix}
R^{1} \\
R^{2} - N \\
k \\
R^{5} \\
R$$

〔(29)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 R^3 、 R^4 は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていても良い。 R^5 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 R^3 、 R^4 、もしくは Ar^1 、 R^4 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。k、l、mは $0\sim 3$ の整数を表す。nは1または2の整数を表す。ただし、k、l、mが同時に0の場合は、 R^3 、 R^4 、は炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよく、また、 R^3 、 R^4 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 $\}$

[0035]

【化38】

$$\begin{pmatrix}
R_{1} \\
R_{2}-N
\end{pmatrix}_{k} \begin{pmatrix}
R_{1} \\
N-R_{2}
\end{pmatrix}_{1}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{1} \\
N-R_{2}
\end{pmatrix}_{m}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{1} \\
N-R_{2}
\end{pmatrix}_{m}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{1} \\
N-R_{2}
\end{pmatrix}_{m}$$
(30)

〔(30)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。 R^3 、 R^4 は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表し、同一でも異なっていても良い。 R^5 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 R^3 、 R^4 、もしくは Ar^1 、 R^4 は共同で窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。mは $0\sim 4$ の、nは1または2の整数を表す。ただし、mが0の場合は、 R^3 、 R^4 、は炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよく、また、 R^3 、 R^4 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。〕

[0036]

【化39】

$$\begin{pmatrix} R^{1} \\ N + Ar - CH = N - N \\ R^{2} \end{pmatrix}_{1} R^{3} + \begin{pmatrix} R^{1} \\ N - R^{2} \\ R^{4} + \begin{pmatrix} N - R^{2} \\ R^{1} \end{pmatrix}_{n}$$
(31)

[(31)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結

合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。Arは置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 R^3 、 R^4 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。l、m、nは $0\sim 3$ の整数を表し、同時に0となることはない。]

[0037]

【化40】

$$\begin{pmatrix}
R_1 \\
R_2 - N \\
\end{matrix} Ar^3 - Ar^1 - Ar^2 + \begin{pmatrix}
R_1 \\
N - R_2
\end{pmatrix}_{m}$$
(32)

〔(3 2)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香環基置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 R^3 は水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、または置換もしくは無置換の芳香環基を表す。1、mは $0\sim 3$ の整数を表し、同時に 0となることはない。nは $1\sim 3$ の整数を表す。1

[0038]

【化41】

$$\begin{pmatrix} R^{1} \\ N \end{pmatrix} Ar^{1} - \left(HC = HC\right)_{n} Ar^{2} - \left(CH = CH\right)_{n} Ar^{1} + N \begin{pmatrix} R^{1} \\ N \end{pmatrix}_{m}$$
(33)

〔(33)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香族炭化水素基置換もしくは無置換のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 1、mはそれぞれ $0\sim3$ の整数を表す。ただし、1、mが同時に0となることはない。nは1または2の整数を表す。〕

[0039]

【化42】

$$\begin{pmatrix} R^{1} \\ N \end{pmatrix} Ar^{1} - \left(H_{2}C \cdot H_{2}C\right)_{n} Ar^{2} - \left(CH_{2} - CH_{2}\right)_{n} Ar^{1} + \left(N \begin{pmatrix} R^{1} \\ R^{2} \end{pmatrix}_{m} Ar^{1} - \left(N \begin{pmatrix} R^{1} \\ R^{2} \end{pmatrix}_{m} Ar^{1} + \left(N \begin{pmatrix} R^{1} \\ R^{2} \end{pmatrix}_{m} Ar^{$$

〔(34)式中、 R^1 、 R^2 は、芳香族炭化水素基置換もしくは無置換のアルキル基を表し、同一でも異なっていてもよい。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成してもよい。 Ar^1 、 Ar^2 は置換若しくは無置換の芳香環基を表す。 1、mはそれぞれ $0\sim3$ の整数を表す。ただし、1、mが同時に0となることはない。nは1または2の整数を表す。 1

[0040]

【化43】

$$R^{1}$$
 $N-H_{2}C-Ar-CH_{2}-N$
 R^{2}
 R^{2}
(35)

[(35)式中、 R^1 、 R^2 は、置換もしくは無置換のアルキル基、芳香族炭化水素基を表し、同一でも異なっていてもよい。但し、 R^1 、 R^2 のいずれか1つは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基である。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合し、窒素原子を含む置換もしくは無置換の複素環基を形成してもよい。Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表す。]

[0041]

一般式(9)~(35)の説明にある、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、及びウンデカニル基などが挙げられる。また、芳香族炭化水素基としてはベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フルオレン及びピレンなどの芳香族環、並びにピリジン、キノリン、チオフェン、フラン、オキサゾール、オキサジアゾール、カルバゾールなど芳香族複素環の基が挙げられる。また、これらの置換基としては、上記アルキル基の具体例で挙げたもの、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、またはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子

のハロゲン原子、前記芳香族炭化水素基、及びピロリジン、ピペリジン、ピペラジンなどの複素環の基などが挙げられる。更に、R 1 、R 2 が互いに結合し窒素原子を含む複素環基を形成する場合、その複素環基としてはピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基などに芳香族炭化水素基が縮合した縮合複素環基を挙げることができる。

[0042]

これらアルキルアミノ基を有する化合物の酸化電位(Eox1)、電荷輸送物質の酸化電位(Eox2)、すなわち第一酸化半波電位の測定方法について述べる。測定する物質を所定量のアセトニトリルと過塩素酸テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム等の無関係塩(支持電解質)を加え溶解し、被検液とする。この被検液を、ポーラログラフ、あるいはサイクリックボルタムメトリー等の電気化学的分析手段により、目的とする物質の酸化電位を測定することができる。かかる電気化学的分析については、A. J. Bard, L. R. Faulkner著「Electrochemical Methods」Wiley社1980年刊等の成書に詳しい。ここでは、作用電極に滴下水銀電極、対極に白金や金などの貴金属(本件では白金)、参照電極に飽和甘コウ電極(SCE)を用い、ポテンショスタットを用いた電位走査法で測定することができる。

[0043]

以下にアルキルアミノ基を有する化合物の具体例とその酸化電位(Eox1)を表に挙げる。但し、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

【表1】

化合物 No.	構造式	Eox (V vs. SCE)
1	$CH=CH-CH_{2}CH_{3}$ $CH_{2}CH_{3}$ $CH_{2}CH_{3}$	0. 520
2	H_3C N	0. 605
3	$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c}$	0. 500
4	H_3C N $CH=CH$ N	0. 440
5	H_3C $(C_2H_5)_2N$ $CH=CH$ H_3C	0. 655

[0044]

【表2】

化合物 No.	構造式	Eox (V vs. SCE)
6	(CH ₃ CH ₂) ₂ N————————————————————————————————————	0. 520
7	$(CH_3CH_2)_2N$	0. 550
8	H_3CH_2C CH_3 H_3C CH_2CH_3 CH_2CH_3 CH_2CH_3	0. 650
9	$(C_2H_5)_2N$ C $N(C_2H_5)_2$	0. 640
10	$(C_2H_5)_2N$ — CH_2CH_2 — N — CH_3	0. 660
11	$(C_2H_5)_2N$ — CH_2CH_2 — CH_2CH_2 — CH_3	0. 660

[0045]

【表3】

化合物 No.	構造式	Eox (V vs. SCE)
12	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0. 625
13	H ₂ C CH ₂ CH ₂ —CH ₂ CH ₂ CH ₂ —CH ₂ CH ₂	0. 875
14	H_3 C CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3	0. 660
15	H ₃ C CH ₂ CH ₂ —CH ₂ CH ₂ —CH ₂ CH ₂ —CH ₃	0. 780
16	$C = CH - \left(CH_2 - \left(CH_2 - CH_2\right)\right)_2$	0. 750
17	C=CH—CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃	0. 600
18	CH=CH $CH=CH$ $CH=CH$ $CH=CH$	0. 625

[0046]

【表4】

化合物 No.	構造式	Eox (V vs. SCE)
19	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH ₂	0. 395
20	H_3CH_2C N CH_2CH_2 CH_2CH_3 CH_2CH_3 CH_2CH_3 CH_2CH_3	0. 660
21	CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃	0. 620
22	CH ₂ CH ₂ N—CH=CH—CH—CH—CH ₂ CH ₂	0. 545
23	CHÎ	0. 760
24	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2^*\text{N} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2^* \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	0. 460
25	$\begin{array}{c c} H_3CH_2C\\ N & CH_3\\ H_3CH_2C\\ \end{array}$	0. 785
26	H ₃ C CH ₃ N-H ₂ C CH ₂ -N H ₃ CH ₂ C CH ₂ CH ₃	0. 740
27	H_3C $N-H_2C CH_2-N$ CH_3 CH_3	0. 750
28	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \longrightarrow \\ \text{CH}_2 & \longrightarrow \\ \text{CH}_2 & \longrightarrow \\ \text{CH}_2 & \longrightarrow \\ \text{CH}_2 & \longrightarrow \\ \text{CH}_3 & \longrightarrow \\ \text{CH}_2 & \longrightarrow \\ \text{CH}_3 & \longrightarrow \\ \text{CH}_3 & \longrightarrow \\ \text{CH}_2 & \longrightarrow \\ \text{CH}_3 & \longrightarrow \\ \text{CH}_4 & \longrightarrow \\ \text{CH}_3 & \longrightarrow \\ \text{CH}_4 & \longrightarrow \\ \text{CH}_4 & \longrightarrow \\ \text{CH}_4 & \longrightarrow \\ \text{CH}_5 &$	0. 600

[0047]

【表5】

化合物 No.	構造式	Eox (V vs. SCE)
29	$\begin{array}{c} CH_{3} \longrightarrow \\ CH_{2} \longrightarrow \\ CH_{3} \longrightarrow \\ CH_{4} \longrightarrow \\ CH_{5} \longrightarrow \\ CH_{$	0. 855
30	C=CH———————————————————————————————————	0. 680
31	H_3C CH_2-N CH_3	0. 620
32	H ₃ C CH ₃ N-H ₂ C CH ₂ -N CH ₂ CH ₃	0. 750
33	$N-H_2C CH_2-N$ CH_2CH_3	0. 780
34	$N-H_2C-CH_2-N$ CH_2CH_3	0. 770

[0048]

電荷輸送物質について、以下に説明する。低電荷輸送物質は、分子電荷輸送物質と高分子電荷輸送物質に分けることができる。

低分子輸送物質としては、例えば、以下の一般式(1)(2)(36)~(54)で表される化合物が良好に用いられる。

[0049]

【化44】

$$R^3$$
 CH=N-N-Q (36)

 $\{(36)$ 式中、 R^1 はメチル基、エチル基、2- ビドロキシエチル基または 2- クロルエチル基を表し、 R^2 はメチル基、エチル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、 R^3 は水素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数 1- 4のアルキル基、炭素数 1- 4のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基またはニトロ基を表す。

[0050]

一般式(36)で表される化合物には、例えば、9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド-1-メチル-1-フェニルヒドラゾン、9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド-1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン、9-エチルカルバゾール-3-アルデヒド-1、1-ジフェニルヒドラゾンなどがある。

[0051]

【化45】

$$Ar - CH = N - N - OR$$
(37)

〔(37)式中、Arはナフタレン環、アントラセン環、ピレン環及びそれらの 置換体あるいはピリジン環、フラン環、チオフェン環を表し、Rはアルキル基、 フェニル基またはベンジル基を表す。〕

[0052]

一般式 (37) で表される化合物には、例えば、4-ジエチルアミノスチリル $-\beta-$ アルデヒドー1-メチルー1-フェニルヒドラゾン、4-メトキシナフタレン-1-アルデヒドー1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾンなどがある。

[0053]

【化46】

$$(R^2)n \longrightarrow CH = N - N \longrightarrow R^3$$
(2)

〔(2)式中、 R^1 はアルキル基、ベンジル基、フェニル基またはナフチル基を表し、 R^2 は水素原子、炭素数 $1\sim3$ のアルキル基、炭素数 $1\sim3$ のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアラルキルアミノ基、または置換もしくは無置換の

ジアリールアミノ基を表し、nは $1\sim4$ の整数を表し、nが2以上のときは R^2 は同じでも異なっていても良い。 R^3 は水素原子またはメトキシ基を表す。]

[0054]

一般式 (2) で表される化合物には、例えば、4-メトキシベンズアルデヒド -1-メチル-1-フェニルヒドラゾン、2、4-ジメトキシベンズアルデヒド -1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン、4-ジエチルアミノベンズアルデヒドー1、1-ジフェニルヒドラゾン、4-メトキシベンズアルデヒドー1-(4-メトキシ) フェニルヒドラゾン、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒドー1-ベンジル-1-フェニルヒドラゾン、4-ジベンジルアミノベンズアルデヒドー1-1、1-ジフェニルヒドラゾンなどがある。

[0055]

【化47】

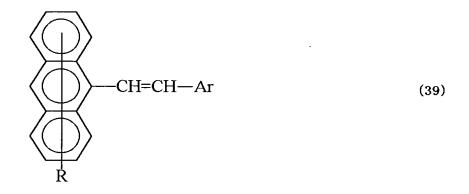
〔(38)式中、 R^1 は炭素数 $1\sim11$ のアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基または複素環基を表し、 R^2 、 R^3 はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭素数 $1\sim4$ のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、クロルアルキル基または置換もしくは無置換のアラルキル基を表し、また、 R^2 と R^3 は互いに結合し窒素を含む複素環を形成していても良い。 R^4 は同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭素数 $1\sim4$ のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表す。〕

[0056]

一般式 (38) で表される化合物には、例えば、1、1-ビス (4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、トリス (4-ジエチルアミノフェニル)メタン、2, 2, -ジメチルー4, 4, -ビス (ジエチルアミノ) -トリフェニルメタンなどがある。

[0057]

【化48】



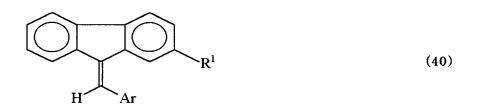
〔(39)式中、Rは水素原子またはハロゲン原子を表し、Arは置換もしくは無置換のフェニル基、ナフチル基、アントリル基またはカルバゾリル基を表す。〕

[0058]

一般式 (39) で表される化合物には、例えば、9-(4-ジェチルアミノスチリル) アントラセン、9-プロム-10-(4-ジェチルアミノスチリル) アントラセンなどがある。

[0059]

【化49】



〔(40)式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 $1\sim 4$ のアルコキシ基または炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、Arは下記一般式(41)または一般式(42)を表す。

[0060]

【化50】

【化51】

(41) 式中、 R^2 は炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を表し、(42) 式中、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基、炭素数 $1\sim 4$ のアルコキシ基またはジアルキルアミノ基を表し、nは1または2であって、nが2のときは R^3 は同一でも異なっていてもよく、 R^4 、 R^5 は水素原子、炭素数 $1\sim 4$ の置換もしくは無置換のアルキル基または置換もしくは無置換のベンジル基を表す。]

[0061]

一般式 (40) で表される化合物には、例えば、9-(4-ジメチルアミノベンジリデン) フルオレン、<math>3-(9-フルオレニリデン)-9-エチルカルバゾールなどがある。

[0062]

【化52】

〔(43)式中、Rはカルバゾリル基、ピリジル基、チエニル基、インドリル基 、フリル基あるいはそれぞれ置換もしくは非置換のフェニル基、スチリル基、ナ フチル基、またはアントリル基であって、これらの置換基がジアルキルアミノ基 、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基またはそのエステル、ハロゲン原子 、シアノ基、アラルキルアミノ基、N-アルキル-N-アラルキルアミノ基、ア ミノ基、ニトロ基及びアセチルアミノ基からなる群から選ばれた基を表す。〕

[0063]

一般式 (43) で表される化合物には、例えば、1、2-ビス (4-ジェチル アミノスチリル) ベンゼン、1、2-ビス (2、4-ジメトキシスチリル) ベンゼンなどがある。

[0064]

【化53】

$$R^2$$
 CHECH R^3 (44)

[(44)式中、 R^1 は低級アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、またはベンジル基を表し、 R^2 、 R^3 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基あるいは低級アルキル基またはベンジル基で置換されたアミノ基を表し、 R^3 0を数を表す。]

[0065]

一般式 (44) で表される化合物には、例えば、3-スチリル-9-エチルカルバゾール、3- (4-メトキシスチリル) -9-エチルカルバゾールなどがある。

[0066]

【化54】

$$Ar - CH = C - R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$(45)$$

〔(45)式中、 R^1 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、 R^2 および R^3 は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^4 は水

素原子、低級アルキル基または置換もしくは無置換のフェニル基を表し、また、Arは置換もしくは無置換のフェニル基またはナフチル基を表す。〕

[0067]

一般式 (45) で表される化合物には、例えば、4-ジフェニルアミノスチルベン、4-ジベンジルアミノスチルベン、4-ジトリルアミノスチルベン、1- (4-ジフェニルアミノスチリル) ナフタレン、1- (4-ジフェニルアミノスチリル) ナフタレンなどがある。

[0068]

【化55】

$$Ar^{1}$$

$$R^{5}$$

$$R^{1}$$

$$C = C$$

$$R^{1}$$

$$(1)$$

〔(1)式中、nは0または1の整数、 R^1 は水素原子、rルキル基または置換もしくは無置換のフェニル基を表し、A r^1 は置換もしくは無置換のアリール基を表し、 R^5 は炭素数 $1\sim 4$ rルキル基、あるいは置換もしくは無置換の芳香環基を表す。また、A は下記一般式(4)、下記一般式(5)、9-rントリル基または置換もしくは無置換のカルバゾリル基を表す。また、n が0 の時、A と R^1 は共同で環を形成しても良い。

[0069]

【化56】

$$-(R^2)m$$
(4)

【化57】

$$- (R^2)_{m}$$
(5)

一般式(4)又は一般式(5)中、 R^2 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子または下記一般式(6)を表し、mは1~3の整数を表し、2以上の時 R^2 は同一でも異なっても良い。

[0070]

【化58】

$$--N \stackrel{R^3}{\underset{R^4}{\overleftarrow{\qquad}}}$$
 (6)

(6) 式中、 R^3 および R^4 は置換もしくは無置換の芳香環基を示し、 R^3 および R^4 は同じでも異なっていてもよく、環を形成しても良い。〕

[0071]

一般式(1)で表される化合物には、例えば、4'ージフェニルアミノー α ーフェニルスチルベン、4'ービス(4ーメチルフェニル)アミノー α ーフェニルスチルベンなどがある。

[0072]

【化59】

$$R^{1}$$

$$(CH=CH)n$$

$$R^{2}$$

$$(46)$$

[(46)式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子またはジアルキルアミノ基を表し、nは0または1を表す。]

[0073]

一般式 (4.6) で表される化合物には、例えば、1-7ェニル-3-(4-5) エチルアミノスチリル) -5-(4-5) エチルアミノフェニル) ピラゾリンなどがある。

[0074]

【化60】

〔(47)式中、 R^1 および R^2 は置換アルキル基を含むアルキル基、または置換もしくは未置換のアリール基を表し、Aは置換アミノ基、置換もしくは未置換のアリール基またはアリル基を表す。〕

[0075]

一般式 (47) で表される化合物には、例えば、2、5-ビス (4-ジエチルアミノフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール、2-N、N-ジフェニルアミノフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4-ジメチルアミノフェニル) -5-(4-ジエチルアミノフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾールなどがある。

[0076]

【化61】

〔(48)式中、Xは水素原子、低級アルキル基またはハロゲン原子を表し、R は置換アルキル基を含むアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を 表し、 Aは置換アミノ基または置換もしくは無置換のアリール基を表す。〕

(0077)

一般式 (48) で表される化合物には、例えば、2-N、N-ジフェニルアミノ-5-(N-エチルカルバゾール-3-イル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、<math>2-(4-ジエチルアミノフェニル)-5-(N-エチルカルバゾール-3-イル)-1, 3, 4-オキサジアゾールなどがある。

[0078]

【化62】

$$(\mathbb{R}^{2})^{m}$$

$$(\mathbb{R}^{1})^{l}$$

$$(\mathbb{R}^{3})^{n}$$

$$(\mathbb{R}^{3})^{n}$$

$$(\mathbb{R}^{3})^{n}$$

$$(\mathbb{R}^{3})^{n}$$

$$(\mathbb{R}^{3})^{n}$$

〔(49)式中、 R^1 は低級アルキル基、低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、 R^2 、 R^3 は同じでも異なっていてもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、l、m、nは $0\sim4$ の整数を表す。〕

[0079]

一般式(49)で表されるベンジジン化合物には、例えば、N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3 -メチルフェニル)- [1, 1' -ビフェニル] -4, 4' -ジアミン、3, 3' -ジメチル-N, N, N', N' -テトラキス(4 -メチルフェニル)- [1, 1' -ビフェニル] -4, 4' -ジアミンなどがある。

[0080]

【化63】

$$(R^{1})k$$

$$(R^{2})l$$

$$(R^{3})m$$

$$(50)$$

〔(50)式中、 R^1 、 R^3 および R^4 は水素原子、アミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールオキシ基、メチレンジオキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子または置換もしくは無置換のアリール基を、 R^2 は水素原子、アルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基またはハロゲン原子を表す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はすべて水素原子である場合は除く。また、 R^1 、 R^3 、 R^3 および R^4 はすべて水素原子である場合は

が 2 、 3 または 4 の整数の時は、前記 R 1 、 R 2 、 R 3 および R 4 は同じでも異なっていても良い。]

[0081]

また、一般式(50)で表されるビフェニリルアミン化合物には、例えば、4 ' ーメトキシーN, Nージフェニルー [1, 1' - ビフェニル] - 4 - アミン、4' - メチルーN, Nービス(4 - メチルフェニル) - <math>[1, 1' - ビフェニル] - 4 - アミン、4' - メトキシーN, Nービス(4 - メチルフェニル) - <math>[1, 1' - ビフェニル] - 4 - アミン、N, Nービス(3, 4 - ジメチルフェニル) - <math>[1, 1' - ビフェニル] - 4 - アミンなどがある。

[0082]

【化64】

$$Ar \xrightarrow{N} R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

〔(51)式中、Arは置換基を有してもよい炭素数18個以下の縮合多環式炭化水素基を表し、また、 R^1 および R^2 は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、置換もしくは無置換のフェニル基を表し、それぞれ同じでも異なっていても良い。nは1もしくは2の整数を表す。〕

[0083]

[0084]

【化65】

$$A - CH = CH - Ar - CH = CH - A$$
 (52)

〔(52)式中、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、Aは下記一般式(53)を表す。

[0085]

【化66】

$$-Ar'-N \stackrel{R^1}{\underset{R^2}{\overbrace{}}}$$

(53)式中、Ar は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、 R^1 および R^2 は置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基である。〕

[0086]

一般式 (52) で表されるジオレフィン芳香族化合物には、例えば、1、4 ービス (4-ジフェニルアミノスチリル) ベンゼン、1、4 ービス [4-ジ(p ートリル)アミノスチリル] ベンゼンなどがある。

[0087]

【化67】

〔(54)式中、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を、Rは水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表す。nは0または1、mは1または2であって、n=0、m=1の場合、ArとRは共同で環を形成しても良い。〕

[0088]

一般式(54)で表されるスチリルピレン化合物には、例えば、1-(4-i)フェニルアミノスチリル)ピレン、1-(N,N-i)-p-kリルー4-rミノスチリル)ピレンなどがある。

[0089]

これらの電荷輸送物質は単独または2種類以上混合して用いられる。

[0090]

【化68】

$$R^{1}$$
 R^{2}
 R^{3}
 R^{3}

〔(55)式中 R^1 、 R^2 および R^3 は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、置換もしくは無置換のフェニル基を表し、それぞれ同じでも異なっていても良い。〕

[0091]

【化69】

〔(56)式中 R^1 、 R^2 は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基を表し、それぞれ同じでも異なっていても良い。〕

【化70】

$$R3$$
 $R2$
 $COOR1$
 (57)

[(57)式中 R^1 、 R^2 および R^3 は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アルコキシ基、置換もしくは無置換のフェニル基を表し、それぞれ同じでも異なっていても良い。]

[0093]

本発明においては、以上説明した低分子輸送物質の中でも、一般式 (1) (2) で表されるものが好ましい。

これらは低分子電荷輸送物質の中でも特に移動度特性、電荷発生材料からの電荷注入特性が優れるものであるため、感光層中に用いることにより高感度な電子写真感光体が得られるものである。

[0094]

また、高分子電荷輸送物質としては、例えば、以下の一般式(3)(58)~ (69)で表される化合物が良好に用いられる。

[0095]

【化71】

$$\begin{bmatrix}
O-Ar_2, Ar_3-O-C \\
C \\
C \\
C \\
C \\
Ar_1 \\
R_7
\end{bmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
O-X-O-C \\
O-X-O-C
\end{pmatrix}_{j}$$

$$\begin{pmatrix}
O-X-O-C \\
O-X-O$$

〔(3)式中、R $_7$ 、R $_8$ は置換もしくは無置換の芳香環基、A $_1$ 、A $_1$ 2、A $_1$ 3は同一あるいは異なる芳香環基を表す。k、jは組成を表し、0. 1 $_2$ 4 k $_3$ 1、0 $_3$ 5 j $_3$ 6 0. 9、nは繰り返し単位数を表し5~5000の整数である

Xは脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、または下記一般式(7)で表される2価基を表す。

[0096]

【化72】

(7)式中、R₁₀₁、R₁₀₂は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、芳香環基またはハロゲン原子を表す。1、mは0~4の整数、Yは単結合、炭素原子数1~12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-CO-O-Z-O-CO-(式中 Zは脂肪族の2価基を表す。)または、下記一般式(8)を表す。ここで、R₁01とR₁₀₂は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0097]

【化73】

$$\frac{\left(CH_{2}\right)_{a}\left(\begin{array}{c}R_{103}\\Si-O\right)_{b}R_{104}^{R_{103}}\left(CH_{2}\right)_{a} \\ R_{104}\end{array}}{\left(CH_{2}\right)_{a}} (8)$$

(8)式中、aは $1\sim20$ の整数、bは $1\sim2000$ の整数、 R_{103} 、 R_{103} 0 4 は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表す。ここで、 R_{103} 0 E_{104} は、それぞれ同一でも異なってもよい。〕

[0098]

【化74】

〔(58)式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子、 R_4 は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基、 R_5 、 R_6 は置換もしくは無置換のアリール基、 R_5 、 R_6 は置換もしくは無置換のアリール基、 R_5 0、 R_6 0、 R_6 1 にであ立して R_5 1 の整数である。 R_6 2 にである。〕

[0099]

【化75】

〔(59)式中、R9、R10は置換もしくは無置換のアリール基、Ar4、Ar5、Ar6は同一あるいは異なるアリレン基を表す。X、k、j およびnは

、(3)式の場合と同じである。]

[0100]

【化76】

〔(60)式中、 R_{11} 、 R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基、 A_{77} 、 A_{78} 、 A_{79} は同一あるいは異なるアリレン基、pは $1\sim5$ の整数を表す。 X、k、j およびnは、(3)式の場合と同じである。〕

[0101]

【化77】

〔(61)式中、R₁₃、R₁₄は置換もしくは無置換のアリール基、A_{r1} 0、A_{r11}、A_{r12}は同一あるいは異なるアリレン基、X₁、X₂は置換も しくは無置換のエチレン基、又は置換もしくは無置換のビニレン基を表す。X、 k、jおよびnは、(3)式の場合と同じである。〕

[0102]

【化78】

〔(62)式中、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈は置換もしくは無置換のアリール基、A_{r13}、A_{r14}、A_{r15}、A_{r16}は同一あるいは異なるアリレン基、Y₁、Y₂、Y₃は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表し同一であっても異なってもよい。X、k、jおよびnは、(3)式の場合と同じである。〕

[0103]

【化79】

〔(63)式中、R₁9、R₂0は水素原子、置換もしくは無置換のアリール基を表し、R₁9とR₂0は環を形成していてもよい。A_{r₁7}、A_{r₁8}、A_{r₁9}は同一あるいは異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、(3)式の場合と同じである。〕

[0104]

【化80】

〔(64)式中、R₂₁は置換もしくは無置換のアリール基、A_{r20}、A_r21、A_{r22}、A_{r23}は同一あるいは異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、(3)式の場合と同じである。〕

[0105]

【化81】

$$\begin{bmatrix}
Ar_{28} & N - R_{24} \\
CH & O \\
CH & Ar_{25}
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
Ar_{28} & R_{25} \\
CH & O \\
Ar_{26} & O - C
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
C & Ar_{25} & Ar_{25} \\
CH & Ar_{26}
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
C & Ar_{26} & O - C \\
CH & Ar_{27}
\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
R_{22} - N & R_{23}
\end{bmatrix}$$
(65)

〔(65)式中、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅は置換もしくは無置換のアリール基、A_{r24}、A_{r25}、A_{r26}、A_{r27}、A_{r28}は同一あるいは又は異なるアリレン基を表す。X、k、j および n は、(3)式の場合と同じである。〕

[0106]

【化82】

$$\frac{\left\{ \left(O - Ar_{29} - N - Ar_{30} - N - Ar_{31} - O - C \right) - \left(O - X - O - C \right) \right\}}{R_{26}} \qquad (66)$$

〔(66)式中、 R_{26} 、 R_{27} は置換もしくは無置換のアリール基、 A_{r_2} 9、 $A_{r_{30}}$ 、 $A_{r_{31}}$ は同一あるいは異なるアリレン基を表す。X、k、j およびn は、(3)式の場合と同じである。〕

[0107]

【化83】

〔(67)式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 および Ar_5 は置換もしくは無置換の芳香環基、Zは芳香環基または $-Ar_6$ -Za $-Ar_6$ -E表し、 Ar_6 は置換もしくは無置換の芳香環基、Za はO、S またはアルキレン基、R およびR は直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を表す。mはO または1 を表す。X、

k、jおよびnは、(3)式の場合と同じである。]

[0108]

本発明においては、以上説明した高分子型電荷輸送物質の中でも、一般式(3)で表されるものが好ましい。

これは高分子型電荷輸送物質の中でも耐摩耗性に優れ、かつ高移動度特性を示すものであるので、感光層に用いることにより高耐久かつ高感度な感光体が得られるものである。

[0109]

次に、電子写真感光体の層構成に関して、図1~図5に基づいて説明する。

図1は、本発明の電子写真感光体を表わす断面図であり、導電性支持体31上 に、電荷発生物質と電荷輸送物質を主成分とする感光層33が設けられている。

図2は、導電性支持体31上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層35 と、電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層37とが、積層された構成をとって いる。

図3は、導電性支持体31上に、電荷発生物質と電荷輸送物質を主成分とする 感光層33が設けられ、更に感光層表面に保護層39が設けられてなる。この場 合、保護層39に本発明のアミン化合物が含有されても構わない。

図4は、導電性支持体31上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層35 と電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層37とが積層された構成をとっており 、更に電荷輸送層上に保護層39が設けられてなる。この場合、保護層39に本 発明のアミン化合物が含有されても構わない。

図5は、導電性支持体31上に、電荷輸送物質を主成分とする電荷輸送層37 と電荷発生物質を主成分とする電荷発生層35とが積層された構成をとっており 、更に電荷発生層上に保護層39が設けられてなる。この場合、保護層39に本 発明のアミン化合物が含有されても構わない。

[0110]

導電性支持体31としては、体積抵抗1010 Ω ・cm以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタ

リングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研摩などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体31として用いることができる。

[0111]

この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したもの についても、本発明の導電性支持体31として用いることができる。この導電性 粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニ ッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、 ITOなどの金属酸化物粉体などがあげられる。また、同時に用いられる結着樹 脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタ ジエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化 ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデ ン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース 樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、 ポリビニルトルエン、ポリーNービニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコー ン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキ ッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂が挙げられる。この ような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テト ラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散し て塗布することにより設けることができる。

[0112]

さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロン(R)などの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体31として良好に用いることができる

[0113]

次に感光層について説明する。感光層は単層でも積層でもよいが、説明の都合 上、先ず電荷発生層35と電荷輸送層37で構成される場合から述べる。

電荷発生層35は、電荷発生物質を主成分とする層である。電荷発生層35に は、公知の電荷発生物質を用いることが可能であり、その代表として、シーアイ ピグメントブルー25(カラーインデックスCI 21180)、シーアイピグ メントレッド41 (CI 21200)、シーアイアシッドレッド52 (CI 45100)、シーアイベーシックレッド3(CI 45210)、カルバゾー ル骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-95033号公報に記載)、ジスチリル ベンゼン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-133445号公報)、トリフェ ニルアミン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-132347号公報に記載)、 ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-21728号公報に記 載)、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-12742号公報 に記載)、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-22834号公報 に記載)、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-17733号公 報に記載)、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-2129号公報に記載)、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料(特開 昭54-14967号公報に記載)、ベンズアントロン骨格を有するアゾ顔料な どのアゾ顔料。例えば、シーアイピグメントブルー16(CI 74100)、 Y型オキソチタニウムフタロシアニン(特開昭64-17066号公報)、A(β) 型オキソチタニウムフタロシアニン、B (α) 型オキソチタニウムフタロシ アニン、I型オキソチタニウムフタロシアニン(特開平11-21466号公報 に記載)、II型クロロガリウムフタロシアニン(飯島他,日本化学会第67春季 年回、1B4、04(1994))、V型ヒドロキシガリウムフタロシアニン(大門他, 日本化学会第67春季年回, 1B4, 05 (1994))、X型無金属 フタロシアニン(米国特許第3,816,118号)などのフタロシアニン系顔 料、シーアイバットブラウン5(CI 73410)、シーアイバットダイ(C - 73030)などのインジコ系顔料、アルゴスカーレットB(バイエル社製)、インタンスレンスカーレットR(バイエル社製)などのペリレン顔料などが 挙げられる。なお、これらの材料は単独あるいは2種類以上が併用されても良い。

[0114]

電荷発生層 3 5 は、電荷発生物質を必要に応じて結着樹脂とともに適当な溶剤 中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これ を導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

[0115]

必要に応じて電荷発生層35に用いられる結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリーNービニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0~500重量部、好ましくは10~300重量部が適当である。結着樹脂の添加は、分散前あるいは分散後どちらでも構わない。

[0116]

電荷発生層35の形成に用いられる溶剤としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられるが、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が良好に使用される。これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

[0117]

電荷発生層 3 5 は、電荷発生物質、溶媒及び結着樹脂を主成分とするが、その中には、増感剤、分散剤、界面活性剤、シリコーンオイル等のいかなる添加剤が含まれていても良い。

[0118]

電荷発生層35を形成する際の塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。

電荷発生層 3 5 の膜厚は、0 1 \sim 5 μ m程度が適当であり、好ましくは 0 1 \sim 2 μ mである。

[0119]

電荷輸送層 3 7 は、電荷輸送物質を主成分とする層であり、アルキルアミノ基を有する化合物が添加されている。該電荷輸送物質としては、前述した一般式(1)、(2)、(36)~(57)、(3)、(58)~(67)で表されるものが好ましく用いられ、アルキルアミノ基を有する化合物としては、前述した一般式(9)~(35)で表されるもの(具体的には、表1~6に示される化合物)が好ましく用いられる。電荷輸送層 3 7 は、これらの電荷輸送物質及びアルキルアミノ基を有する化合物を必要に応じて結着樹脂とともに適当な溶剤中に溶解し、これを電荷発生層 35上に塗布し、乾燥することにより形成される。

[0120]

結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリーNービニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

$[0 \ 1 \ 2 \ 1]$

感光層が電荷発生層 3 5 と電荷輸送層 3 7 で構成され、更に電荷輸送物質とアルキルアミノ基を有する化合物が電荷輸送層 3 7 内に混合含有される場合、その合計量は、結着樹脂 1 0 0 重量部に対し、2 0 ~ 3 0 0 重量部、好ましくは 4 0 ~ 1 5 0 重量部が適当である。また、電荷輸送層 3 7 の膜厚は解像度・応答性の点から、2 5 μ m以下とすることが好ましい。下限値に関しては、使用するシス

テム (特に帯電電位等) に異なるが、5μm以上が好ましい。

 $\{0\ 1\ 2\ 2\}$

また、アルキルアミノ基を有する化合物の量は、電荷輸送物質に対して0.0 1wt%~150wt%が好ましい。少ないと酸化性ガスに対する耐性が不足し、多すぎると、繰り返し使用による残留電位の上昇が大きくなる。

[0123]

本発明においては、アルキルアミノ基を有する化合物の酸化電位(Eox1)と、電荷輸送物質の酸化電位(Eox2)との間に下記(I)式の関係が成り立つことを要する。

【数4】

E o x 1 – E o x
$$2 \ge -0$$
. 2 (I)

このように構成するためには、この場合先ずメイン電荷輸送物質のEox2が固定されるが、その値に対してかけ離れないようなEox1の(エネルギーギャップの小さな)アルキルアミノ基を有する化合物を選択することにより好適となる。この式のしきい値の目安としては、値が-0. 2よりも小さくなると、アルキルアミノ基を有する化合物が移動電荷(ホール)のトラップと成る影響が顕著となり、明部電位の値が大きくなり、画像形成コントラストがとれないという弊害が起こる。

(0124)

電荷輸送層37の形成に用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。電荷輸送物質は単独で使用しても2種以上混合して使用しても良い。

[0125]

電荷輸送層37には酸化防止剤を添加することが好ましく、該酸化防止剤としては、後述される一般の酸化防止剤が使用できるが、(c)ハイドロキノン系、及び(f)ヒンダードアミン系の化合物が特に効果的である。

但し、ここで用いられる酸化防止剤は、後述の目的と異なり、あくまでも本発明の電荷輸送物質とアルキルアミノ基を有する化合物の変質保護のために利用さ

れる。このため、これらの酸化防止剤は、塗工液に含有させておくことが好ましく、添加量としては、電荷輸送物質とアルキルアミノ基を有する化合物の合計量に対して0.1~200wt%で十分な効果を発揮できる。

[0126]

電荷輸送層37には電荷輸送物質としての機能とバインダー樹脂としての機能を持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これらの高分子電荷輸送物質から構成される電荷輸送層37は耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、特に、トリアリールアミン構造を主鎖および/または側鎖に含むポリカーボネートが良好に用いられる。

[0127]

電荷輸送層37は、電荷輸送物質とアルキルアミノ基を有する化合物と必要に 応じて添加される結着樹脂とを適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生 層35上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により単独あるい は2種以上の可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

[0128]

電荷輸送層37を形成する際の塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等、従来の塗工方法を用いることができる。

(0129)

次に感光層が単層構成の場合について述べる。単層構成の感光層は、電荷発生物質、電荷輸送物質、アルキルアミノ基を有する化合物および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。また、必要により可塑剤やレベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

$[0 \ 1 \ 3 \ 0]$

感光層が単層構成の場合の結着樹脂としては、先に電荷輸送層37で挙げた結 着樹脂のほかに、電荷発生層35で挙げた結着樹脂を混合して用いてもよい。も ちろん、先に挙げた高分子電荷輸送物質も良好に使用できる。結着樹脂100重 量部に対する電荷発生物質の量は5~40重量部が好ましく、電荷発生物質とア ルキルアミノ基を有する化合物の合計量は10~45重量部が好ましく、さらに 好ましくは $20\sim30$ 重量部である。また、アルキルアミノ基を有する化合物の量は、電荷輸送物質に対して5wt% ~100 wt%が好ましい。少ないと酸化性ガスに対する耐性が不足し、多すぎると、繰り返し使用による残留電位の上昇が大きくなる。

[0131]

尚、感光層が単層構成の場合、アルキルアミノ基を有する化合物の酸化電位(Eox1)と、電荷輸送物質の酸化電位(Eox2)との間に前記(I)式の関係が成り立つようにする手段は、前記感光層を電荷発生層35と電荷輸送層37で構成する場合と同様である。

[0132]

単層構成の感光層は、電荷発生物質、結着樹脂を電荷輸送物質とともにテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン、シクロヘキサン等の溶媒を用いて分散機等で分散した塗工液を、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート、リングコートなどで塗工して形成できる。単層構成の感光層の膜厚は、 $5\sim25~\mu$ m程度が適当である。

[0133]

本発明の感光体においては、導電性支持体31と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッドーメラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

[0134]

下引き層は、前述の感光層の如く適当な溶媒及び塗工法を用いて形成すること

ができる。更に本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の下引き層には、 Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン(パリレン)等の有機物や SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、ITO、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は $0\sim5~\mu$ mが適当である。

[0135]

本発明の感光体においては、感光層保護の目的で、保護層39が感光層の上に設けられることが好ましい。保護層39に使用される材料としてはABS樹脂、ACS樹脂、オレフィンービニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリール樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルベンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、ポリアリレート、AS樹脂、ブタジエンースチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。フィラーの分散性、残留電位、塗膜欠陥の点から、特にポリカーボネートあるいはポリアリレートが有効かつ有用である。

[0136]

また、保護層39には、耐摩耗性を向上する目的でフィラー材料を添加することが好ましい。中でも、電気絶縁性が高いフィラーが好ましく、フィラーのpHが5以上を示すものやフィラーの誘電率が5以上を示すものが特に有効であり、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等が特に有効に使用できる

[0137]

保護層39は、結着樹脂やフィラー材料等を適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを感光層上に塗布し、乾燥することにより形成される。

[0138]

保護層の形成に用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなど、電荷輸送層37で使用されるすべての溶剤を使用することができる。但し、分散時には粘度が高い溶剤が好ましいが、塗工時には揮発性が高い溶剤が好ましい。これらの条件を満たす溶剤がない場合には、各々の物性を有する溶剤を2種以上混合させて使用することが可能であり、フィラーの分散性や残留電位に対して大きな効果を有する場合がある。

[0139]

また、保護層39に電荷輸送物質とアルキルアミノ基を有する化合物が含まれていてもよい。電荷輸送物質とアルキルアミノ基を有する化合物を添加することは、残留電位の低減及び画質向上に対して有効かつ有用である。

[0140]

保護層39の形成法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、 ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の従来方法を用いることができ るが、特に塗膜の均一性の面からスプレーコートがより好ましい。

[0141]

本発明の感光体においては、感光層と保護層 3 9 との間に中間層を設けることも可能である。中間層には、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前述のごとく一般に用いられる塗布法が採用される。なお、中間層の厚さは 0 . 0 5 ~ 2 μ m程度が適当である。

[0142]

本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の 上昇を防止する目的で、電荷発生層、電荷輸送層、下引き層、保護層、中間層等 の各層に酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤およびレベリング剤を添加す ることが出来る。これらの化合物の代表的な材料を以下に記す。

[0143]

本発明の感光体を構成する各層に添加できる酸化防止剤として、例えば下記の ものが挙げられる。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0144]

- (a)フェノール系化合物
- 2, $6-\overline{y}-t-\overline{y}+\nu-p-\rho\nu$ レゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、 2, $6-\overline{y}-t-\overline{y}+\nu-4-x+\nu$ フェノール、 $n-x+\rho$ タデシルー3ー (4'ーヒドロキシー3', $5'-\overline{y}-t-\overline{y}+\nu$ フェノール)、 2, $2'-x+\nu$ ンービスー ($4-x+\nu-6-t-\overline{y}+\nu$ フェノール)、 2, $2'-x+\nu$ ンービスー ($4-x+\nu-6-t-\overline{y}+\nu$ フェノール)、 4, $4'-\overline{y}+\overline{y}+\overline{y}+\nu$ (3ーメチルー6ー $t-\overline{y}+\nu$ フェノール)、 4, $4'-\overline{y}+\overline{y}+\overline{y}+\nu$ (3ーメチルー6ー $t-\overline{y}+\nu$ フェノール)、 1, 1, 3ートリスー(2ーメチルー4ーヒドロキシー5ー $t-\overline{y}+\nu$ フェニル)ブタン、 1, 3, $5-\nu$ 1, 3, $5-\nu$ 1, 3, $5-\nu$ 1, 3, $5-\nu$ 2, 4, $6-\nu$ 1, 3, $5-\overline{y}-t-\overline{y}+\nu$ 1, 4ーヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキスー [メチレンー3ー(3', $5'-\overline{y}-t-\overline{y}+\nu$ 1, $-\overline{y}+\nu$ 1, $-\overline{y}+\nu$ 2, $-\overline{y}+\nu$ 3'ーセドロキシフェニル)プロピオネート] メタン、ビス [3, 3'ービス (4'ーヒドロキシー3'ーt- $\overline{y}+\nu$ 1, $-\overline{y}+\nu$ 2, $-\overline{y}+\nu$ 3'ー $-\overline{y}+\nu$ 2, $-\overline{y}+\nu$ 3'ー $-\overline{y}+\nu$ 3'ーカフェニル)ブチリックアッシド] クリコールエステル、トコフェロール類など。

[0145]

(b)パラフェニレンジアミン類

N-7ェニルーN' -4ソプロピルーp-7ェニレンジアミン、N, N' -ジーs e c - \overline{y} - x e y - y

[0 1 4 6]

- (c) ハイドロキノン類

5-メチルハイドロキノンなど。

[0147]

(d) 有機硫黄化合物類

ジラウリルー3, 3'ーチオジプロピオネート、ジステアリルー3, 3'ーチオジプロピオネート、ジテトラデシルー3, 3'ーチオジプロピオネートなど。

[0148]

(e) 有機燐化合物類

トリフェニルホスフィン、トリ (ノニルフェニル) ホスフィン、トリ (ジノニルフェニル) ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ (2,4ージブチルフェノキシ) ホスフィンなど。

[0149]

本発明の感光体を構成する各層に添加できる可塑剤として、例えば下記のもの が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0150]

(a) リン酸エステル系可塑剤

リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリクロルエチル、リン酸クレジルジフェニル、リン酸トリブチル、リン酸トリー2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニルなど。

[0151]

(b) フタル酸エステル系可塑剤

フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジープチル、フタル酸ジー2ーエチルへキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジーnーオクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ブチルラウリル、フタル酸メチルオレイル、フタル酸オクチルデシル、フマル酸ジオクチルなど。

[0152]

(c) 芳香族カルボン酸エステル系可塑剤

トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリーnーオクチル、オキシ安 息香酸オクチルなど。

[0153]

(d) 脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤

アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジー $n-\Lambda$ キシル、アジピン酸ジー2-xチル ハキシル、アジピン酸ジーn-オクチル、アジピン酸ラーn-オクチル、アジピン酸ジーn-オクチル、アジピン酸ジーン酸ジーンでは、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジカプリル、アゼライン酸ジー2- エチル ハキシル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジーn-オクチル、セバシン酸ジー2-エチル ハキシル、セバシン酸ジー2-エチル ハナットラヒドロフタル酸ジオクチル、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、テトラヒドロフタル酸ジーn-オクチルなど。

[0154]

(e) 脂肪酸エステル誘導体

オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、ペンタエリスリトールエステル、ジペンタエリスリトールへキサエステル、トリアセチン、トリブチリンなど。

[0155]

(f) オキシ酸エステル系可塑剤

アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリル ブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチルなど。

[0156]

(g) エポキシ可塑剤

エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸デシル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ベンジル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジデシルなど。

[0157]

(h) 二価アルコールエステル系可塑剤

ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチ

ルブチラートなど。

[0158]

(i)含塩素可塑剤

塩素化パラフィン、塩素化ジフェニル、塩素化脂肪酸メチル、メトキシ塩素化脂肪酸メチルなど。

[0159]

(j)ポリエステル系可塑剤

ポリプロピレンアジペート、ポリプロピレンセバケート、ポリエステル、アセチル化ポリエステルなど。

[0160]

(k) スルホン酸誘導体

p-hルエンスルホンアミド、o-hルエンスルホンアミド、p-hルエンスルホンエチルアミド、o-hルエンスルホンエチルアミド、hルエンスルホンN-1

[0161]

(1) クエン酸誘導体

クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリー 2 - エチルヘキシル、アセチルクエン酸 - n - オクチルデシルなど。

$[0 \ 1 \ 6 \ 2]$

(m) その他

ターフェニル、部分水添ターフェニル、ショウノウ、2-ニトロジフェニル、 ジノニルナフタリン、アビエチン酸メチルなど。

[0163]

本発明の感光体を構成する各層に添加できる滑剤としては、例えば下記のもの が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

$[0\ 1\ 6\ 4]$

(a) 炭化水素系化合物

流動パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、低重合ポリエチレ

ンなど。

[0165]

(b) 脂肪酸系化合物

ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベ ヘン酸など。

[0166]

(c) 脂肪酸アミド系化合物

ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレインアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミドなど。

[0167]

(d) エステル系化合物

脂肪酸の低級アルコールエステル、脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステルなど。

[0168]

(e) アルコール系化合物

セチルアルコール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリグリセロールなど。

[0169]

(f) 金属石けん

ステアリン酸鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなど。

[0170]

(g) 天然ワックス

カルナバロウ、カンデリラロウ、蜜ロウ、鯨ロウ、イボタロウ、モンタンロウなど。

[0171]

(h) その他

シリコーン化合物、フッ素化合物など。

[0172]

本発明の感光体を構成する各層に添加できる紫外線吸収剤として、例えば下記のものが挙げられる。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0173]

(a) ベンゾフェノン系

2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ4-メトキシベンゾフェノンなど。

[0174]

(b) サルシレート系

フェニルサルシレート、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル-3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなど。

[0175]

(c) ベンゾトリアゾール系

(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、(2'-ヒドロキシ5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、(2'-ヒドロキシ3'-ターシャリブチル5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール

[0176]

(d) シアノアクリレート系

エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、メチル2-カルボメトキシ3 (パラメトキシ) アクリレートなど。

[0177]

(e) クエンチャー(金属錯塩系)

ニッケル(2, 2' チオビス(4-t-オクチル)フェノレート)ノルマルブ チルアミン、ニッケルジブチルジチオカルバメート、コバルトジシクロヘキシル ジチオホスフェートなど。

[0178]

(f) HALS (ヒンダードアミン)

ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)セバケート、ビス(

[0179]

次に図面を用いて本発明の画像形成方法ならびに画像形成装置について詳しく 説明する。尚、具体的には、画像形成方法についてはその代表として電子写真方 法について説明し、画像形成装置についてはその代表として電子写真装置につい て説明する。

図6は、本発明の電子写真プロセス及び電子写真装置を説明するための概略図であり、下記のような例も本発明の範疇に属するものである。

第6図において、感光体1は少なくとも感光層が設けられてなる。感光体1はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。帯電チャージャー3、転写前チャージャー7、転写チャージャー10、分離チャージャー11、クリーニング前チャージャー13には、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器(ソリッド・ステート・チャージャー)、帯電ローラ等が用いられ、公知の手段がすべて使用可能である。

転写手段には、一般に上記の帯電器が使用できるが、図に示されるように転写 チャージャーと分離チャージャーを併用したものが効果的である。

[0180]

また、画像露光部 5、除電ランプ 2 等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード(LED)、半導体レーザー(LD)、エレクトロルミネッセンス(EL)などの発光物全般を用いることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルタ

ーを用いることもできる。

光源等は、第6図に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に 光が照射される。

[0181]

さて、現像ユニット6により感光体1上に現像されたトナーは、転写紙9に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体1上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、ファーブラシ14およびブレード15により、感光体より除去される。クリーニングは、クリーニングブラシだけで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファーブラシ、マグファーブラシを始めとする公知のものが用いられる。

[0182]

電子写真感光体に正(負)帯電を施し、画像露光を行うと、感光体表面上には正(負)の静電潜像が形成される。これを負(正)極性のトナー(検電微粒子)で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正(負)極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。

かかる現像手段には、公知の方法が適用されるし、また、除電手段にも公知の 方法が用いられる。

[0183]

図7には、本発明による電子写真プロセスの別の例を示す。感光体21は少なくとも感光層を有し、駆動ローラ22a、22bにより駆動され、帯電器23による帯電、光源24による像露光、現像(図示せず)、帯電器25を用いる転写、光源26によるクリーニング前露光、ブラシ27によるクリーニング、光源28による除電が繰返し行なわれる。第7図においては、感光体21(勿論この場合は支持体が透光性である)に支持体側よりクリーニング前露光の光照射が行なわれる。

[0184]

以上の図示した電子写真プロセスは、本発明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。例えば、第7図において支持体

側よりクリーニング前露光を行っているが、これは感光層側から行ってもよいし、また、像露光、除電光の照射を支持体側から行ってもよい。

一方、光照射工程は、像露光、クリーニング前露光、除電露光が図示されているが、他に転写前露光、像露光のプレ露光、およびその他公知の光照射工程を設けて、感光体に光照射を行うこともできる。

[0185]

以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に 固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内 に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電 手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段を含んだ1 つの装置(部品)である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、 一般的な例として、図8に示すものが挙げられる。

[0186]

【実施例】

以下、本発明について実施例を挙げて説明する。但し、本発明は実施例により 制約を受けるものではない。なお、部はすべて重量部である。

[0187]

実施例1~26、比較例1~8

アルミニウムシリンダー上に下記組成の下引き層塗工液、電荷発生層塗工液、 および電荷輸送層塗工液を、浸漬塗工によって順次塗布、乾燥し、 3.5μ mの 下引き層、 0.2μ mの電荷発生層、 23μ mの電荷輸送層を形成した(感光体 $1\sim34$)。

[0188]

◎下引き層塗工液

二酸化チタン粉末:400部

メラミン樹脂 :65部

アルキッド樹脂 : 120部

2-ブタノン :400部

[0189]

電荷発生層塗工液

下記構造式(68)のフルオレノン系ビスアゾ顔料:12部

ポリビニルブチラール:5部

2-ブタノン :200部

シクロヘキサノン:400部

【化84】

[0190]

◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート樹脂(Zポリカ、帝人化成製):10部

化合物 No. 1~34のアルキルアミノ基を有する化合物のいずれか1部

下記構造式(69)の電荷輸送物質:9部

酸化電位: 0.76 (V vs. SCE)

テトラヒドロフラン:100部

【化85】

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ C=CH- \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ \end{array}$$

[0191]

以上のように作製した電子写真感光体1~34を、電子写真プロセス用カート リッジに装着し、帯電方式をコロナ帯電方式(スコロトロン型)、画像露光光源 を655 nmの半導体レーザー(LD)を用いたリコー製imagio MF2200改造機にて暗部電位800(-V)に設定した後、像面照度 0.45(μ J / c m 2)に調整して明部電位を測定した。また、連続してトータル10万枚の印刷を行い、その際初期画像及び10万枚印刷後の画像について評価を行った。結果を表6に示す。更に、ここで用いたアルキルアミノ基を有する化合物と電荷輸送物質1との酸化電位差(Δ E)と、明部電位(VL)をプロットしたものを図9に示す。

[0192]

【表6】

感光体	アルキルアミン基	ΔΕ		初期	10 万枚印刷後
No.	を有する 化合物 No.	(V vs. SCE)	VL (-V)	画像品質	画像品質
比較例 1	1	-0. 240	479	画像濃度薄	画像濃度低
実施例 1	2	-0. 155	133	良好	良好
比較例 2	3	-0. 260	709	画像出ず	
比較例3	4	-0.320	769	画像出ず	
実施例 2	5	-0.105	117	良好	良好
比較例 4	6	-0. 240	571	画像出ず	_
比較例 5	7	-0.210	385	画像濃度薄	画像濃度低
実施例3	8	-0.110	124	良好	良好
実施例 4	9	-0. 120	115	良好	良好
実施例 5	10	-0.100	113	良好	良好
実施例 6	11	-0.100	130	良好	良好
実施例 7	12	-0. 135	112	良好	良好
実施例 8	13	0. 115	120	良好	良好
実施例 9	14	-0.100	102	良好	良好
実施例 10	15	0. 020	105	良好	良好
実施例 11	16	-0.010	115	良好	良好
実施例 12	17	-0. 160	150	良好	良好
実施例 13	18	-0. 135	131	良好	良好
比較例 6	19	-0.365	780	画像出ず	
実施例 14	20	-0.100	105	良好	良好
実施例 15	21	-0.140	113	良好	良好
比較例 7	22	-0. 215	318	良好	画像濃度薄
実施例 16	23	0. 000	122	良好	良好
比較例8	24	-0.300	785	画像出ず	_
実施例 17	25	0. 025	101	良好	良好
実施例 18	26	-0.020	101	良好	良好
実施例 19	27	-0.010	96	良好	良好
実施例 20	28	-0.160	109	良好	良好
実施例 21	29	0. 095	76	良好	良好
実施例 22	30	-0.080	78	良好	良好
実施例 23	31	-0.140	83	良好	良好
実施例 24	32	-0.010	102	良好	良好
実施例 25	33	0. 020	95	良好	良好
実施例 26	34	0. 010	105	良好	良好

[0193]

実施例27~52、比較例9~16

実施例1において、電荷輸送層に含有される電荷輸送物質9部及びポリカーボ

ネート樹脂10部を下記構造式(70)高分子電荷輸送物質19部に変更した以外は、すべて実施例1と同様にして、電子写真感光体35~68を作製し、評価した。結果を表7、図10に示す。

[0194]

【化86】

酸化電位: 0.780 (V vs. SCE)

[0195]



【表7】

D. 11. 11	アルキルアミン基		初期		10 万枚印刷後
感光体	を有する	ΔE	VL	[
No.	化合物 No.	(V vs. SCE)	(-V)	画像品質	画像品質
比較例 9	1	-0. 260	519	画像濃度低	画像出ず
実施例 27	2	-0. 175	168	良好	良好
比較例 10	3	-0. 280	719	画像出ず	_
比較例 11	4	-0.340	779	画像出ず	_
実施例 28	5	-0. 125	137	良好	良好
比較例 12	6	-0. 260	611	画像出ず	_
比較例 13	7	-0.230	285	良好	画像濃度薄
実施例 29	8	-0.130	134	良好	良好
実施例 30	9	-0. 140	147	良好	良好
実施例 31	10	-0. 120	143	良好	良好
実施例 32	11	-0. 120	160	良好	良好
実施例 33	12	-0. 155	147	良好	良好
実施例 34	13	0. 095	160	良好	良好
実施例 35	14	-0.120	102	良好	良好
実施例 36	15	0.000	125	良好	良好
実施例 37	16	-0.030	130	良好	良好
実施例 38	17	-0. 180	180	良好	良好
実施例 39	18	-0. 155	161	良好	良好
比較例 14	19	-0. 385	800	画像出ず	
実施例 40	20	-0. 120	123	良好	良好
実施例 41	21	-0. 160	137	良好	良好
比較例 15	22	-0. 235	349	良好	画像濃度薄
実施例 42	23	-0.020	152	良好	良好
比較例 16	24	-0.320	772	画像出ず	_
実施例 43	25	0. 005	131	良好	良好
実施例 44	26	-0.040	131	良好	良好
実施例 45	27	-0.030	122	良好	良好
実施例 46	28	-0. 180	129	良好	良好
実施例 47	29	0. 075	128	良好	良好
実施例 48	30	-0. 100	106	良好	良好
実施例 49	31	-0. 160	113	良好	良好
実施例 50	32	-0.030	113	良好	良好
実施例 51	33	0.000	121	良好	良好
実施例 52	34	-0.010	135	良好	良好

[0196]

実施例53~83、比較例17~19

実施例1における電荷発生層塗工液、電荷輸送層塗工液を下記のものに変更し



た以外は、同様に操作して、電子写真感光体 6 9~1 0 2 を作製し、評価した。 結果を表 8、図 1 2 に示す。

[0197]

電荷発生層塗工液

図11に示す粉末 XDスペクトルを

有するオキソチタニウムフタロシアニン:8部

ポリビニルブチラール:5部

2-ブタノン:400部

[0198]

電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート樹脂(Zポリカ、帝人化成製):10部

化合物 No. 1~34のアルキルアミノ基を有する化合物のいずれか1部・

下記構造式 (71) の電荷輸送物質: 7部

酸化電位: 0.675 (V vs. SCE)

トルエン:70部

【化87】

$$CH_3$$
 $N-N=CH-CH-CH_3$
 CH_3
 CH_3
 CH_3



	アルキルアミン基			初期	10 万枚印刷後	
感光体	を有する	ΔΕ			~ 72 (A) 19/10 (X	
No.	化合物	(V vs. SCE)	VL (画像品質	画像品質	
	No.		(-V)			
実施例 53	1	-0. 155	94	良好	良好	
実施例 54	2	-0.070	82	良好	良好	
実施例 55	3	-0. 175	112	良好	良好	
比較例 17	4	-0. 235	423	画像濃度薄	画像濃度薄	
実施例 56	5	-0.020	108	良好	良好	
実施例 57	6	-0. 155	129	良好	良好	
実施例 58	7	-0. 125	123	良好	良好	
実施例 59	8	-0.025	95	良好	良好	
実施例 60	9	-0.035	116	良好	良好	
実施例 61	10	-0.015	94	良好	良好	
実施例 62	11	-0.015	78	良好	良好	
実施例 63	12	-0.050	65	良好	良好	
実施例 64	13	0. 200	105	良好	良好	
実施例 65	14	-0.015	83	良好	良好	
実施例 66	15	0. 105	64	良好	良好	
実施例 67	16	0. 075	58	良好	良好	
実施例 68	17	-0.075	101	良好	良好	
実施例 69	18	-0.050	73	良好	良好	
比較例 18	19	-0. 280	633	画像出ず		
実施例 70	20	-0.015	58	良好	良好	
実施例 71	21	-0.055	87	良好	良好	
実施例 72	22	-0. 130	97	良好	画像濃度薄	
実施例 73	23	0. 085	81	良好	良好	
比較例 19	24	-0. 215	382	画像濃度薄	画像濃度薄	
実施例 74	25	0. 110	67	良好	良好	
実施例 75	26	0. 065	60	良好	良好	
実施例 76	27	0. 075	100	良好	良好	
実施例 77	28	-0.075	95	良好	良好	
実施例 78	29	0. 180	110	良好	良好	
実施例 79	30	0. 005	97	良好	良好	
実施例 80	31	-0.055	73	良好	良好	
実施例 81	32	0. 075	85	良好	良好	
実施例 82	33	0. 105	55	良好	良好	
実施例 83	34	0. 095	102	良好	良好	

[0200]

実施例84~109、比較例20~27

アルミニウムシリンダー上に下記組成の下引き層塗工液、電荷発生層塗工液、

および電荷輸送層塗工液を、浸漬塗工によって順次塗布、乾燥し、3. 5μ mの下引き層、0. 2μ mの電荷発生層、 $2 3 \mu$ mの電荷輸送層を形成した。

[0201]

◎下引き層塗工液

二酸化チタン粉末:400部

メラミン樹脂:65部

アルキッド樹脂:120部

2-ブタノン:400部

[0202]

電荷発生層塗工液

図13に示す粉末XDスペクトルを有するオキソチタニウムフタロシアニン

:8部

ポリビニルブチラール:5部

2-ブタノン:400部

◎電荷輸送層塗工液

ポリカーボネート (Zポリカ、帝人化成製):10部

下記構造式 (72) の電荷輸送物質: 7部

テトラヒドロフラン:100部

【化88】

$$C=CH$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

[0203]

電荷輸送層上にさらに、下記組成の保護層をスプレー塗工によって約4 μ mの保護層を形成し、電子写真感光体103~136を作製し、評価した。結果を表

9、図14に示す。

[0204]

保護層塗工液

- ・アルミナ(平均一次粒径:0.3 μm、住友化学工業製):2部
- ·No.1~34のアルキルアミノ基を有する化合物のいずれか:0.5部
- ・不飽和ポリカルボン酸ポリマー溶液

(酸価180mgKOH/g、BYKケミー製):0.02部

- ・下記構造式(73)の電荷輸送物質:3.5部
- ・ポリカーボネート (Zポリカ、帝人化成製):6部
- ・テトラヒドロフラン:220部
- ・シクロヘキサノン:80部

【化89】

$$CH_3$$
 $C=CH$
 CH_3
 CH_3

酸化電位: 0.76 (V vs. SCE)

[0205]

【表9】

-P vi. (1).	アルキルアミン基	4.5	初期		10 万枚印刷後
感光体 No.	を有する 化合物 No.	ΔE (V vs. SCE)	(-V)	画像品質	画像品質
比較例 20	1	-0. 240	600	画像出ず	
比較例 21	2	-0. 155	237	良好	良好
比較例 22	3	-0. 260	720	画像出ず	_
比較例 23	4	-0.320	787	画像出ず	
実施例 84	5	-0. 105	221	良好	良好
比較例 24	6	-0. 240	682	画像出ず	-
実施例 85	7	-0.210	496	画像濃度薄	画像濃度低
実施例 86	8	-0.110	220	良好	良好
実施例 87	9	-0.120	221	良好	良好
実施例 88	10	-0. 100	221	良好	良好
実施例 89	11	-0.100	222	良好	良好
実施例 90	12	-0. 135	262	良好	良好
実施例 91	13	0. 115	202	良好	良好
実施例 92	14	-0. 100	252	良好	良好
実施例 93	15	0. 020	211	良好	良好
実施例 94	16	-0.010	218	良好	良好
実施例 95	17	-0. 160	248	良好	良好
実施例 96	18	-0. 135	235	良好	良好
比較例 25	19	-0. 365	765	画像出ず	_
実施例 97	20	-0. 100	255	良好	良好
実施例 98	21	-0. 140	265	良好	良好
比較例 26	22	-0. 215	448	良好	画像濃度薄
実施例 99	23	0. 000	227	良好	良好
比較例 27	24	-0.300	789	画像出ず	_
実施例 100	25	0. 025	216	良好	良好
実施例 101	26	-0.020	203	良好	良好
実施例 102	27	-0.010	199	良好	良好
実施例 103	28	-0.160	216	良好	良好
実施例 104	29	0. 095	184	良好	良好
実施例 105	30	-0.080	184	良好	良好
実施例 106	31	-0.140	198	良好	良好
実施例 107	32	-0.010	204	良好	良好
実施例 108	33	0. 020	174	良好	良好
実施例 109	34	0.010	187	良好	良好

[0206]

比較例 2 8

実施例1において、電荷輸送層形成用塗工液にアルキルアミノ基を有する化合

ページ: 80/

物を加えず、電荷輸送物質の重量を10部とした以外は、すべて実施例1と同様 にして、比較電子写真感光体1を作製し、評価した。結果を表10に示す。

[0207]

比較例 2 9

実施例1において、アルキルアミノ基を有する化合物を下記構造式 (74)の ヒンダードフェノール系酸化防止剤にした以外は、すべて実施例1と同様にして 、比較電子写真感光体2を作製し、評価した。結果を表10に示す。

【化90】

$$(CH_3)_3C$$
 $C(CH_3)_3$
 CH_3

[0208]

【表10】

	比較	初期		10 万枚印刷後	
	感光体 No.	VL (-V)	画像品質	画像品質	
比較例 28	1	100	良好	解像度低下(中)	
比較例 29	2	545	画像濃度低	画像濃度低下 (大) 、判別不可	

[0209]

以上の評価結果から導電性支持体上に少なくとも1つの置換もしくは無置換のアルキルアミノ基を有する化合物と、電荷輸送物質とを有効成分として含有し、かつアルキルアミノ基を有する化合物の酸化電位(Eox1)と、電荷輸送物質の酸化電位(Eox2)とが下記(I)式の関係が成り立つ感光層を有する電子写真感光体を用いることにより高感度、かつ10万枚印刷後においても高画質画像が安定に得られることが確認された。

【数5】

$$E \circ x \cdot 1 - E \circ x \cdot 2 \ge -0.2$$
 (I)

[0210]

一方、上記関係式からはずれる場合は、明部電位が初期から非常に高く、画像 濃度の低下や、まったく画像が得られないこととなる。

また、比較例28の比較感光体1は初期明部電位が低いものの、画像ボケ原因物質である酸化性ガスに対し効果のあるアルキルアミノ基を有する化合物を含んでいないため本発明の感光体と比べ、繰り返し使用による解像度低下が大きい。さらに比較例29の結果から、一般的な酸化防止剤の添加では、初期から明部電位は高く、良好な画像が得られないことがわかる。

[0211]

【発明の効果】

本発明の電子写真感光体においては、感光層が少なくとも1つの置換もしくは無置換のアルキルアミノ基を有する化合物と、電荷輸送物質とを有効成分として含有し、該アルキルアミノ基を有する化合物の酸化電位(Eox1)と、電荷輸送物質の酸化電位(Eox2)との間に特定の関係が成り立つので、感度低下を招くことなく、繰り返し使用、などの長期にわたって高解像度の画質が得られる感光体を得ることが可能となった。本発明によって、電子写真感光体の高感度と高耐久化の両立が実現され、高画質画像が長期に渡って安定に得られる電子写真感光体、及びそれを用いた電子写真方法、電子写真装置、電子写真装置用プロセスカートリッジが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の電子写真感光体の一例を表わす断面図である。

【図2】

本発明の電子写真感光体の他の一例を表わす断面図である。

【図3】

本発明の電子写真感光体の他の一例を表わす断面図である。

【図4】

本発明の電子写真感光体の他の一例を表わす断面図である。

【図5】

本発明の電子写真感光体の他の一例を表わす断面図である。

【図6】

本発明の電子写真プロセス及び電子写真装置の一例を示す概略図である。

【図7】

本発明の電子写真プロセス及び電子写真装置の他の一例を示す概略図である。

【図8】

本発明のプロセスカートリッジの一例を示す概略図である。

【図9】

アルキルアミノ基を有する化合物と電荷輸送物質1との酸化電位差 (ΔE) と 、明部電位 (VL) の関係を示す図面である。

【図10】

アルキルアミノ基を有する化合物と電荷輸送物質1との酸化電位差 (ΔE) と 、明部電位 (VL) の関係を示す他の図面である。

【図11】

オキソチタニウムフタロシアニンの粉末XDスペクトルである。

【図12】

アルキルアミノ基を有する化合物と電荷輸送物質1との酸化電位差 (ΔE) と 、明部電位 (VL) の関係を示す他の図面である。

【図13】

他のオキソチタニウムフタロシアニンの粉末XDスペクトルである。

【図14】

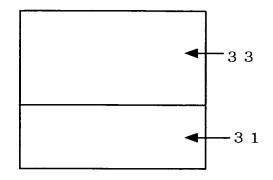
アルキルアミノ基を有する化合物と電荷輸送物質1との酸化電位差 (ΔE) と 、明部電位 (VL) の関係を示す他の図面である。

【符号の説明】

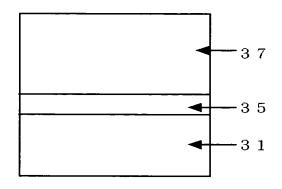
- 31 導電性支持体
- 3 3 感光層
- 35 電荷発生層
- 37 電荷輸送層
- 39 保護層

【書類名】 図面

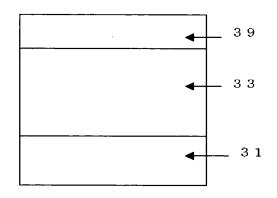
【図1】



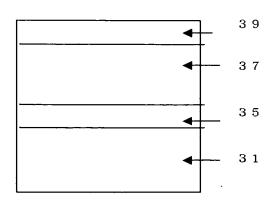
【図2】



【図3】



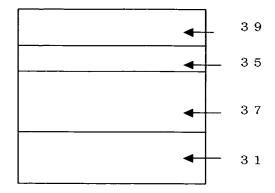
【図4】



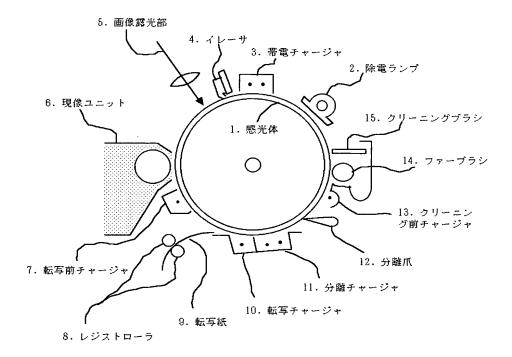


•

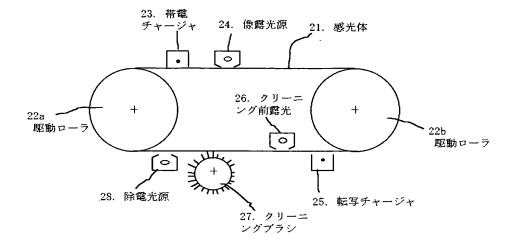
【図5】



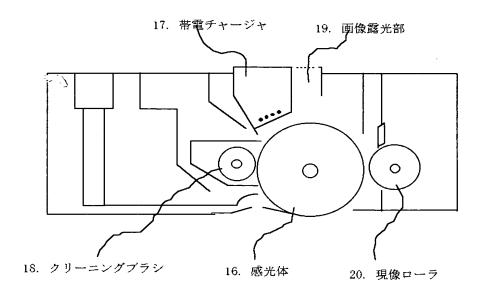
【図6】



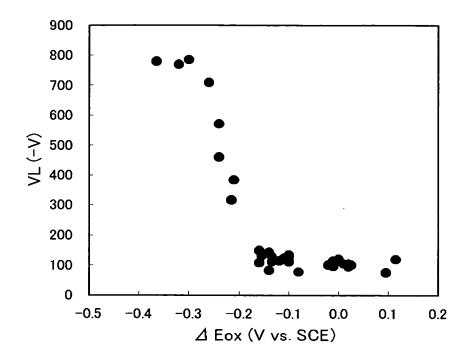




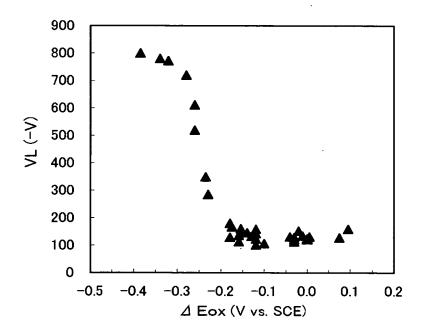
【図8】





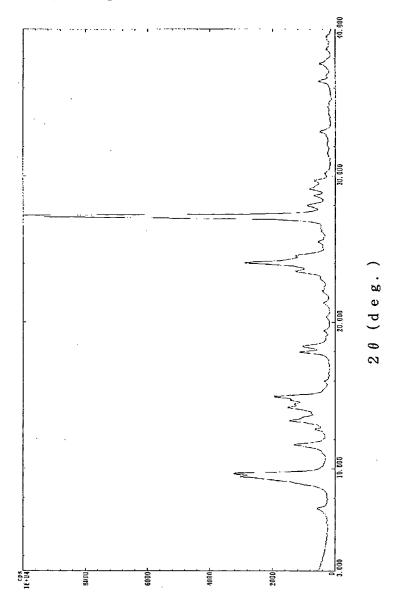


【図10】



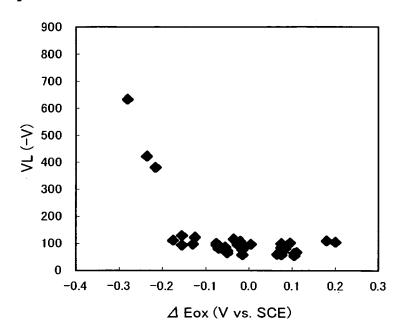






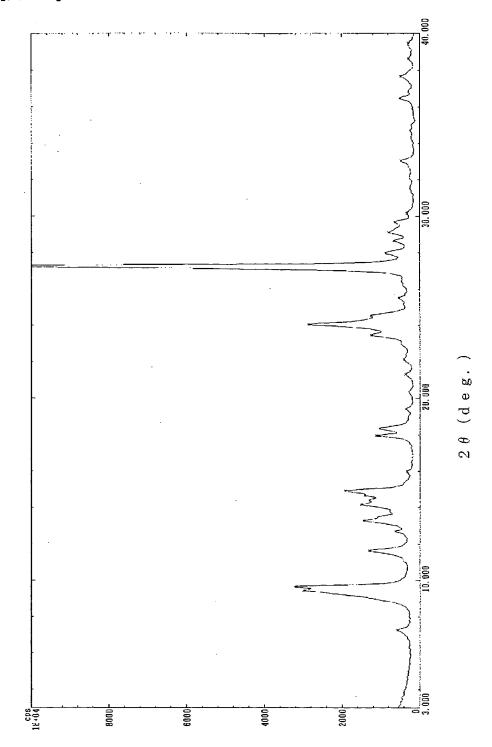


【図12】



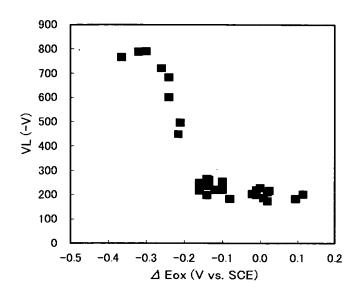


【図13】









【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 本発明は、長期間の繰り返し使用に対しても高耐久性を有し、かつ画像濃度低下、あるいは画像ボケの発生による画像劣化を抑制し、高画質画像が安定に得られる電子写真感光体を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の電子写真感光体においては、導電性支持体上に感光層が設けられ、該感光層が少なくとも1つの置換もしくは無置換のアルキルアミノ基を有する化合物と、電荷輸送物質とを含有し、該アルキルアミノ基を有する化合物の酸化電位(Eox2)との間に下記(I)式の関係が成り立つ。

【数1】

E o x 1 - E o x $2 \ge -0$. 2 (I)

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日 [変更理由]

2002年 5月17日 住所変更

住所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー

ų,